Über complexe
Ferri- und Chromiacetate.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Ernst Gussmann

aus **Grunbach** O/A. Schorndorf.

Würzburg.

C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1910.

Von der Fakultät angenommen am 1. August 1910.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. R. Weinland,

auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, danke ich nochmals herzlich für die liebenswürdige Unterstützung, die Förderung und den stets freundlichen Rat bei der Ausführung dieser Arbeit.

Gleichzeitig danke ich

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

bestens für das mir während meiner Studien- und Assistentenzeit stets erwiesene Wohlwollen und das öfters gezeigte Interesse an meine Arbeit.

Inhalts-Übersicht.

		Seite
A.	**Einleitung**	9
B.	**Allgemeiner Teil**	25
	I. Über Ferriacetate, über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid und über die Zusammensetzung basischer Fällungen	25
	II. Üer Salze einer Hexaacetatodichromi-ferri- und einer Hexaacetatochromi-diferribase	36
	III. Über Salze einer Hexaacetatotripyridintrichromi-base	43
	IV. Über Salze einer Acetatopyridinferribase und über ein basisches pyridinhaltiges Ferriacetat	54
	V. Über ein sehr basisches violettes und ein basisches grünes Chromiacetat	60
C.	**Experimenteller Teil**	66
	I. a) Über Ferriacetate	66
	b) Über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid	66
	c) Zusammensetzung basischer Fällungen aus dem Mono- und Biacetat	82
	II. a) Salze der Dichromiferribase	83
	b) Salze der Chromidiferribase	89
	III. Salze der Hexaacetatotripyridintrichromibase	91
	IV. Salze einer Acetatopyridinferribase	105

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547023_0025

Einleitung.

Die Metalle sind vor den Metalloiden durch die Fähigkeit ausgezeichnet, durch Anlagerung von Säuren Wasser, Ammoniak u. s. w. an ihre Verbindungen „erster Ordnung“ solche „höherer Ordnung“ zu bilden, welche sowohl Säuren wie Basen sein können. Vereinigen sich dagegen die Verbindungen erster Ordnung der Metalloide mit Säuren, Wasser etc., so entstehen stets nur Säuren.

Dies zeigt folgende Zusammenstellung derartiger Verbindungen höherer Ordnung von Metallen und Metalloiden.

$CuCl_2 + HCl = [CuCl_3]H$, einbasische Säure,
$PtCl_4 + 2HCl = [PtCl_6]H_2$, zweibasische Säure,
$Jr_2(SO_4)_3 + 3H_2SO_4 = 2[Jr(SO_4)_3]H_3$, dreibasische Säure
$Fe(CN)_2 + 4CNH = [Fe(CN)_6]H_4$, vierbasische Säure.

$CuCl_2 + 4H_2O = [Cu4H_2O]Cl_2$, zweisäurige Base, befindet sich in der verdünnten blauen Lösung des Kupferchlorids.

$CrCl_3 + 6H_2O = [Cr6H_2O]Cl_3$, dreisäurige Base liegt dem grauvioletten Chromchloridhydrat zugrunde.

Hieher gehört die Mehrzahl der Metallsalzhydrate.

Wasser kann sich aber auch an eine Metallverbindung erster Ordnung unter Bildung einer Säure anlagern.

$PtCl_4 + 2H_2O = \left[\begin{matrix}Pt\ Cl_4\\(OH)_2\end{matrix}\right]H_2$, zweibasische Säure.

$CuCl_2 + 4NH_3 = [Cu\,4NH_3]Cl_2$, zweisäurige Base,
$CoCl_3 + 6NH_3 = [Co\,6NH_3]Cl_3$, dreisäurige Base,
$PtCl_4 + 6NH_3 = [Pt\,6NH_3]Cl_4$, viersäurige Base.

Hiezu ist die Mehrzahl der Metallammoniakverbindungen zu rechnen.

Vereinigen sich dagegen die Verbindungen erster Ordnung der Metalloide mit Säuren, Ammoniak, Wasser, so entstehen stets nur Säuren:

$SiFl_4 + 2HFl = [SiFl_6]H_2$, zweibasische Säure,
$SO_3 + H_2O = [SO_4]H_2$, zweibasische Säure,
$SO_3 + NH_3 = \left[\begin{matrix}SO_3\\NH_2\end{matrix}\right]H$, Aminosulfonsäure, einbasische Säure,
$CO_2 + NH_3 = \left[\begin{matrix}CO_2\\NH_2\end{matrix}\right]H$, Carbaminsäure.

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Mannigfaltigkeit unter den Verbindungen höherer Ordnung bei den Metallen viel grösser ist als bei den Metalloiden. Was nun die Beständigkeit dieser Komplexe betrifft, so sind diejenigen, welche die Metalloide bilden, oder mit andern Worten die Anionen der betreffenden Säuren, viel beständiger als die Mehrzahl der Komplexe der Metalle, seien es nun Anionen oder Kationen. Die Anionen der gewöhnlichen anorganischen Säuren stellen derartige sehr beständige Komplexe dar, welche bei einer grossen Anzahl von Reaktionen unverändert bleiben. Kom-

plexe von Metallen, welche ebenso bei zahlreichen Reaktionen erhalten bleiben, sind jene Verbindungen, von denen man in der analytischen Chemie sagt, das in ihnen enthaltene Metall sei gegen gewisse Reagentien „maskiert". Hieher gehört der Komplex $[Fe(CN)_6]$, in den Ferro- und Ferricyaniden, der Ferrioxalsäurekomplex, in den durch Ammoniak nicht fällbaren Ferrioxalatdoppelsalzen und der Komplex $[Co(NH_3)_6]$ in den Hexamminkobaltverbindungen. Die Mehrzahl dieser komplexen Anionen oder Kationen von Metallen, ist aber viel unbeständiger und sie wurden daher lange Zeit in ihrer Konstitution verkannt und als sogenannte Molekülverbindungen, Doppelsalze beschrieben. *Hittorf* war der erste, der für das früher als Doppelsalz aufgefasste Natriumplatinchlorid nachwies, dass es in wässeriger Lösung beim Durchleiten des elektrischen Stromes sich so verhielt, als sei es in das Anion $[PtCl_6]$ und in 2 Na-Jonen zerfallen. Später fand man noch, dass in der wässerigen Lösung mit Silbernitrat nicht Chlorsilber, sondern ein gelbes Salz der Zusammensetzung $PtCl_6Ag_2$ ausfällt. Den zahlreichen bekannt gewordenen „Doppelsalzen" von $PtCl_4$ mit anderen Chloriden liegt stets die Säure $PtCl_6H_2$ zugrunde und sie zerfallen alle in wässeriger Lösung in das Anion $[PtCl_6]$ und in Metallion. Hat ein solches Doppelsalz des $PtCl_4$ die Zusammensetzung $PtCl_4 \cdot CrCl_3 10{,}5H_2O$, wie man es aus einer wässerigen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure und grünem Chromchloridhydrat erhält,[1]) so ist in seiner wässerigen Lösung zweifellos das Anion $PtCl_6$ enthalten und das siebte

[1]) Nilson, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **9**, 1058, 1876.

Chloratom ist dann mit dem Chromatom verbunden. Dieses bildet mit dem Chlor und 5 Mol. Wasser[1]) eine zweisäurige Base. Hiernach ist das Doppelsalz als das Chloroplatinat dieser Base anzusehen.

$$\left[PtCl_6\right]\left[Cr\begin{matrix}5H_2O\\Cl\end{matrix}\right] + 5^1/_2H_2O.$$

Schon weniger beständig als das Anion $PtCl_6$ ist das Anion $AuCl_4$ und die Mehrzahl der Doppelchloride bildet keine derartigen analytisch nachweisbaren Anionen. Bei einigen kann man noch aus den Färbungen auf die Anwesenheit von solchen schliessen. Trotzdem sieht man alle Doppelhalogenide als Salze solcher Halogenosäuren an.

Von denjenigen Metallkomplexen, die den Charakter von Basen haben, sind diejenigen, welche Ammoniak enthalten, nämlich die Metallammoniakverbindungen, am beständigsten und daher in der Konstitution sehr weitgehend geklärt. Es war besonders *A. Werner*,[2]) der seit Beginn der 90er Jahre dieses Gebiet bearbeitet und im wesentlichen geklärt hat, indem er bei den jeweiligen Verbindungen feststellte, in welches Kation und Anion sie in wässeriger Lösung zerfallen. Hiebei erwies sich die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit als besonders nützlich. Aber bei den Metallammoniakverbindungen war es nicht nur möglich, ihre Konstitution zu ermitteln, sondern auch die Gesetzmässigkeiten, denen der Bau des

---

[1]) Siehe unten S. 13.

[2]) Erste Abhandlung, Ztschr. Anorg. Chem. 3, 267, 1893. Siehe ferner A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie. 2. Auflage 1909.

metallhaltigen Komplexes unterliegt, aufzufinden. Es hat sich ganz allgemein gezeigt, dass ein Metallatom unabhängig von seiner Wertigkeit sechs Ammoniakmoleküle im Maximum um sich zu gruppieren vermag. Diesen Grenztypus bildet z. B. das Hexamminkobaltchlorid:

$$[Co\,6\,NH_3]Cl_3$$

Tritt nun in diesem ein Molekül Ammoniak aus, so entsteht nicht Pentamminkobaltchlorid $[Co\,5\,NH_3]Cl_3$, sondern ein im Hexamminkobaltchlorid als Jon fungierendes Chloratom büsst diese Eigenschaft ein, die neue Verbindung zerfällt in wässeriger Lösung in das Kation

$$\left[Co\begin{matrix}5\,NH_3\\Cl\end{matrix}\right]$$

und in 2 Cl-Jonen. Tritt ein weiteres Molekül Ammoniak aus, so wiederholt sich dieser Vorgang und sind endlich alle sechs Ammoniakmoleküle ausgetreten, so sind an ihre Stelle sechs Säurereste getreten. Stets umgibt sich das Metallatom entweder mit sechs Ammoniakmolekülen oder, wenn auch Säurereste im Komplex stehen, es beträgt die Summe der Ammoniakmoleküle und Säurereste immer sechs. *Werner* nennt diese Zahl die Koordinations-Zahl; sie ist bis jetzt bei keiner der bekannten Metallammoniakverbindungen überschritten worden. Die folgende Zusammenstellung der aus dem Hexamminkobaltchlorid beim Ersatz von Ammoniakmolekülen durch Säurereste entstehenden Verbindungen veranschaulicht dies:

$[Co\,6\,NH_3]Cl_3$, Chlorid einer dreisäurigen Base.

$\left[Co\begin{matrix}5\,NH_3\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$, Chlorid einer zweisäurigen Base.

$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}4\,\mathrm{NH_3}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right]\mathrm{Cl}$, Chlorid einer einsäurigen Base.

$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}3\,\mathrm{NH_3}\\ 3\,\mathrm{NO_2}\end{matrix}\right]$, ist weder Salz, noch Base, noch Säure.

$\left[\begin{matrix}\mathrm{Co}\,2\,\mathrm{NH_3}\\ 4(\mathrm{NO_2})\end{matrix}\right]\mathrm{H}$, einbasische Säure.

$[\mathrm{Co}\,6\,(\mathrm{NO_2})]\mathrm{K_3}$, Salz einer dreibasischen Säure.

Viel schwieriger ist es dagegen, die Konstitution der durch Zutritt von Wasser an die Verbindungen „erster Ordnung“ der Metalle entstehenden sogenannten Metallsalzhydrate zu ermitteln. Einmal ist ihre Mannigfaltigkeit viel grösser, sodann hat sich bis jetzt kein Grenztypus mit Sicherheit aufstellen lassen.

Da in den Metallammoniakverbindungen einzelne Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ohne Änderung der Funktion des Kations ersetzt werden können, ist *Werner* geneigt, sämtliche Metallsalzhydrate als Metallammoniakverbindungen anzusehen, deren Ammoniak durch Wasser ersetzt ist. Aber man hat noch kein Mittel, die Metallwasserkomplexe in wässeriger Lösung festzustellen. Man ist nur in ganz seltenen Fällen imstande, von einem Metallwasserkomplex so zahlreiche Derivate darzustellen, wie etwa von einem und demselben Metallammoniakkomplex. Die Metallwasserkomplexe verändern sich in wässeriger Lösung zu leicht; so kennt man z. B. vom Chlorcalcium ein Monohydrat, ein Dihydrat, zwei Tetrahydrate und zwei Hexahydrate. Löst man aber diese verschiedenen Hydrate des Chlorcalciums in Wasser, so erhält man bei allen dieselbe Lösung. Fügt man zu dieser ver-

dünnte Schwefelsäure, so fällt das zwei Moleküle Wasser enthaltende Sulfat aus; setzt man oxalsaures Ammon hinzu, so wird je nach den Bedingungen ein Oxalat niedergeschlagen, welches ein oder drei Moleküle Wasser enthält; fügt man ein Alkalikarbonat hinzu, so fällt das wasserfreie Karbonat aus. Hieraus geht die grosse Beweglichkeit der Wassermoleküle in den Metallwasserkomplexen hervor. Würden ferner die Metallsalzhydrate durchaus den Metallammoniaksalzen entsprechen, so würde man zu erwarten haben, dass die wasserärmeren Hydrate gleichwie die ammoniakärmeren Metallammoniakverbindungen Säurereste im Kation enthalten würden, wie es der Fall ist bei der Verbindung $CrCl_3 \cdot 4NH_3$, bei welcher von den drei Chloratomen zwei zum Kation gehören. Dies wird aber bei der grossen Mehrzahl der wasserärmeren Metallsalzhydrate nicht beobachtet. Löst man sie in Wasser, so enthält die wässerige Lösung die gesamten Säurereste als Anionen und durch die betreffenden Reagentien fällbar. Dies könnte man so erklären, dass beim Lösen der wasserärmeren Hydrate in Wasser mit grosser Geschwindigkeit die wasserreicheren Hydrate sich bilden, aber man hat bis jetzt keinen Stützpunkt für diese Annahme. Man ist allerdings geneigt, die Änderungen der Farbe gewisser Schwermetallsalze, z. B. der Kupfersalze, Kobaltsalze, beim Verdünnen der konzentrierten Lösungen mit Wasser auf die Bildung neuer Hydrate zurückzuführen.

Dazu kommt bei den Metallsalzhydraten die weitere Schwierigkeit, dass es nur sehr selten möglich ist, festzustellen, ob und wieviele Wassermoleküle zum Anion zu rechnen sind. Es ist z. B. wahrscheinlich,

dass beim gewöhnlichen Kupfervitriol von den 5 Wassermolekülen 1 Molekül zum Anion gehört, da man in ihm 4 Wassermoleküle durch 4 Moleküle Ammoniak ohne wesentliche Änderung der Farbe zu ersetzen vermag.

Es existiert ferner ein rotes Kupferchlorid-Doppelsalz vom Kalium und vom Lithium. Das erstere ist wasserfrei, das letztere enthält $2^1/_2$ Moleküle Wasser. Hienach liegt dem Kaliumsalz das Anion $[CuCl_3]$ zugrunde und, da das Lithiumsalz dieselbe Farbe hat, wäre es unwahrscheinlich, wenn ihm ein neues wasserhaltiges Metallkomplexanion zugrunde läge. Man wird also den Schluss ziehen dürfen, dass die Wassermoleküle im Lithiumsalz am Lithium haften.

Ein weiterer Fall, bei dem die Konstitution eines Metallsalzhydrates ermittelbar war, ist der des Natriumstannates mit 3 Molekülen Wasser. Von diesem zeigten *Bellucci* und *Paravano*,[1]) dass das Wasser erst bei starkem Erhitzen und unter Zersetzung des Salzes entweicht. Hieraus schliessen die beiden Forscher, dass das Wasser sich mit dem Rest SnO_3 zum Anion

$$[Sn(OH)_6]$$

vereinigt habe. So erscheint das Natriumstannat $SnO_3Na_2 \cdot 3H_2O$ als ein Natriumchlorostannat $SnCl_6Na_2$, dessen Chloratome durch 6 Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Das einzige Metall, bei dessen Salzhydraten sich die Annahme *Werners*, dass die Hydrate Metallammoniakverbindungen sind, deren Ammoniak durch Was-

[1]) Z. anorg. Chem. **45**, 142, 1905.

ser vertreten ist, hat beweisen lassen, ist das Chrom. Bei ihm haben sich einmal die 6 Ammoniakmoleküle der Hexamminverbindung durch 6 Wassermoleküle ersetzen lassen, was bis jetzt bei keinem der die typischen Ammoniakverbindungen bildenden Metalle (Co,Pt) möglich war. Dann aber zeigen die Chromsalzhydrate in wässeriger Lösung eine bei keinem anderen Metall wieder vorkommende Beständigkeit. Zwar sind die Metallwasser- bezw. Metallsäurerestkomplexe nie so beständig wie bei den Metallammoniakverbindungen, aber doch in hinreichendem Masse, dass man sowohl auf präparativem Wege als durch Untersuchung des Verhaltens der Säurereste gegen fällende Reagentien festzustellen imstande ist, welche Zusammensetzung der das Chromatom enthaltende Komplex, sei er Kation oder Anion, besitzt.

Folgende Chromwasserkomplexe beziehw. Chromwassersäurerestkomplexe sind bis jetzt nachgewiesen worden:

I. Der Hexaquochromkomplex,

$[Cr\,6\,H_2O]$.

Er stellt das Kation der dreisäurigen Base

$$[Cr\,6\,H_2O](OH)_3$$

vor.

Von ihr kennt man das Fluorid,[1]) das Chlorid[2]) und das Bromid,[2]) das Nitrat, das Hexachloroanti-

---

[1]) Werner, Ber. deutsch. Chem. Ges. **41**, 4242, 1908.

[2]) Récoura, Ann. Chim. Phys. [6], **10**, 21, 1887.

moniat[3]) das Sulfat,[1]) ferner ein basisches Sulfat[2]) und saure Sulfate[1]); das Kaliumsalz eines solchen sauren Sulfates ist der Chromalaun unter der Annahme, dass 6 Doppelwassermoleküle mit dem Chromatom verbunden sind:

$$[Cr\,6\,(H_2O)_2]SO_4SO_4K.$$

Ferner existieren von dieser Base Salze mit Fettsäuren[8]). Die den Hexaquochromkomplex enthaltenden Salze dieser Base sind meistens violett oder grauviolett oder blauviolett. Das basische Sulfat wird als hellgrün beschrieben, das Formiat als graugrün, das Propionat als türkisblau, das Butyrat als silbergrau.

2. Der Chloropentaquochromkomplex,

$$\left[\overline{Cr}^{5\,H_2O}_{Cl}\right]^{\cdot}$$

Er bildet das Kation der zweisäurigen Base:

$$\left[\overline{Cr}^{5\,H_2O}_{Cl}\right](OH)_2.$$

Von dieser kennt man das Chlorid,[4]) das Sulfat[5]), das Chloroplatinat[6]), das Benzolsulfonat.[7]) Die Salze sind grün.

---

[1]) Weinland und Krebs, Z. Anorg. Chem. **48**, 251, 1906, **49**, 257, 1906.

[2]) Werner, Ber. deutsch. Chem. Ges. **41**, 3447, 1908.

[3]) Weinland und Feige, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 254, 1903; Z. anorg. Chem. 44, 52, 1905.

[4]) N. Bjerrum, Ber. D. Chem. Ges. **39**, 1599, 1906.

[5]) Récoura, Bull. Soc. Chim. **27**, 1156, 1902; Weinland und Schumann, Z. anorg. Chem. 58, 176, 1908.

[6]) Nilson, Ber. D. Chem. Ges, **9**, 1058, 1876. [1907.

[7]) Weinland u. Schumann, Ber. D. Chem. Ges. 40, 3095,

[8]) Werner, Ber. deutsch. Chem. Ges. **41**, 4242, 1908.

3. Der Sulfatopentaquochromkomplex,

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}5\,\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{SO_4}\end{matrix}\right].$$

Er ist in dem von *Weinland* und *Schumann*[1]) dargestellten blassgrünen Sulfatopentaquochromchlorid enthalten.

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}5\,\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{SO_4}\end{matrix}\right]\mathrm{Cl}.$$

4. Der Dichlorotetraquochromkomplex,

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}4\,\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right]$$

Er ist das Kation der einsäurigen Base

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}4\,\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right]\mathrm{OH}.$$

Das Chlorid derselben ist das gewöhnliche grüne Chromchloridhydrat. Von ihr gibt es ausserdem ein Bromid,[2]) ein Sulfat,[3]) ein Hexachloroantimoniat[4]) und ein Tetranitrodiamminkobaltiat.[5])

5. Die Verbindung $[CrFl_3.3H_2O]$[6]) $+ {}^1/_2H_2O$.

In der wässerigen Lösung dieses Körpers wird durch Calciumchlorid kein Calciumfluorid gefällt. Hiernach fungiert kein Fluoratom in dieser Verbindung als Jon.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **58**, 176, 1908.

[2]) N. Bjerrum, Ber. D. Ch. Ges. 40, 2917, 1907.

[3]) In Form eines Ammonsulfatdoppelsalzes Ber. D. Chem. Ges. 40, 3767, 1907.

[4]) Z. anorg. Chem. 44, 53, 1905.

[5]) Werner und Gubser, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 34, 1601, 1901.

[6]) Werner und Costachescu, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 4242, 1908.

6. Der Komplex $\left[\begin{smallmatrix}5\,Cl\\ H_2O\end{smallmatrix}Cr\right]$.

Dieses Anion liegt der zweibasischen Säure

$$\left[\begin{smallmatrix}H_2O\\ 5Cl\end{smallmatrix}Cr\right]H_2$$

der roten Chromchlorid-Doppelsalze zugrunde, z. B. dem Kaliumsalz [1])

$$[CrCl_5H_2O]K_2,$$

sowie dem grünen Chromfluorid-Kaliumfluorid der Formel

$$[CrFl_5H_2O]K_2.$$ [2])

7. Der Komplex [Cr 6 Säurereste.].

Er bildet mit 3 Wasserstoffatomen dreibasische Säuren, z. B.

$[Cr(CN)_6]K_3$ gelb; $[Cr(CNS)_6]K_3$ rot.

Bei allen genannten Verbindungen werden die innerhalb des Komplexes stehenden Säurereste durch das betreffende Reagens nicht sogleich gefällt.

Betreffs der Wassermoleküle bei diesen Hydraten ist zu bemerken, dass ihre Anzahl häufig die von der Theorie der Metallammoniakverbindungen geforderte Zahl übersteigt, aber die in den Komplex geschriebenen Wassermoleküle sind jeweils so fest gebunden, dass sie beim Liegen des Salzes über Schwefelsäure im Vakuum sich nicht verflüchtigen, während dies bei den anderen der Fall ist.

---

[1]) G. Neumann, Ann. Chem. 244, 341, 1888.

[2]) Christensen, Journ. f. prakt. Chem. [2], **35**, 163, 1887.

Immerhin erleiden die Säureresthaltigen Kationen in wässeriger Lösung meistens rasch Hydratation, d. h. die Säurereste wandern ins Anion und an ihre Stelle treten Wassermoleküle z. B.

$$\left[\begin{matrix}Cr\,4H_2O\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl + H_2O = \left[\begin{matrix}Cr\,5H_2O\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2,$$

sodass es nicht möglich ist, wie bei einem beständigen Metallammoniakkomplex auf präparativem Weg in einfacher Weise beliebige Salze darzustellen.

Erst in den letzten Jahren ist ein basischer Chromsäurerestkomplex aufgefunden worden, der sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet. Während bei den bisher bekannten Chromisalzen Ammoniak sogleich Chromhydroxyd fällte, ist dies bei diesen Salzen erst beim Kochen der Fall. Es sind die von *Weinland* und *Fiederer*[1]) und kurz darauf von *A. Werner*[2]) entdeckten Salze der grünen Hexaacetatotrichromibase:

$$[Cr_3(CH_3COO)_6](OH)_3.$$

Sie tritt vorwiegend einsäurig auf, aber es existieren auch sekundäre und tertiäre Salze von ihr. Die Salze zeichnen sich durch grosse Kristallisationskraft aus. Von den primären[3]) seien das sehr charakteristische Chloroplatinat, das Chlorid und das Acetat erwähnt:

$$\left[\begin{matrix}Cr_3(CH_3COO)_6\\ (OH)_2\end{matrix}\right]\frac{PtCl_6}{2} + 5H_2O;\ Cl + 8H_2O;$$
$$NO_3 + 6H_2O;\ CH_3COO + 6H_2O.$$

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 3236, 1908.
[2]) ebenda **41**, 3447, 1908.
[3]) ebenda **42**, 2997, 1909.

Von den sekundären [1]) das Chloridacetat, das Chromat und das Biacetat:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad OH\\ \quad\ OH_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl\\ CH_3COO\end{matrix} + 4H_2O;\quad CrO_4 + 6H_2O;$$
$$(CH_3COO)_2 + 3H_2O.$$

Von den tertiären [1]) das Bichromatacetat, das Chloridchromat und das Triacetat:

$$\left[\begin{matrix}Cr_3(CH_3COO)_6\\ \quad\ (OH_2)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\ CH_3COO\end{matrix};\quad \begin{matrix}Cl\\ CrO_4\end{matrix} + 2H_2O;$$
$$(CH_3COO)_3 + 1H_2O.$$

Sämtliche Salze mit farblosen Säuren sind grün. Die sekundären und primären Salze sind Hydroxosalze im Sinne der Theorie dieser Salze von *Pfeiffer* und *Werner*. Daher werden bei den primären Salzen die beiden Hydroxylgruppen, bei den sekundären eine Hydroxylgruppe und ein Wassermolekül und bei den tertiären zwei Wassermoleküle ins Kation geschrieben; denn die hydrolytische Spaltung eines Salzes in wässeriger Lösung erfolgt nach *Pfeiffer* und *Werner* nicht durch das Lösungswasser, sondern ein Säurerest des Anions verbindet sich mit einem Wasserstoffatom eines Wassermoleküls des Kations und auf diesem Vorgang beruht also die Abspaltung von Säure. Mit anderen Worten ist hydrolytische Spaltung der Übergang eines Aquosalzes in ein Hydroxosalz:

$$\left[\begin{matrix}Cr_3(CH_3COO)_6\\ \quad\ (OH_2)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\ CH_3COO\\ CH_3COO\end{matrix}.$$

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2997. 1909.

$$= \left[\begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ Cr_3 \quad OH \\ OH_2 \end{matrix} \right] \begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix} + CH_3COOH$$

$$= \left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_3COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right] CH_3COO + 2\,CH_3COOH$$

Hiernach müssen die tertiären Salze zwei Wassermoleküle im Kation und also überhaupt mindestens zwei Wassermoleküle und die sekundären Salze ein Wassermolekül enthalten. Dies ist auch bei sämtlichen bis jetzt beobachteten tertiären Salzen der Acetatotrichrombase der Fall.[1])

Ausser dieser Hexaacetatotrichrombase haben *Weinland* und *Fiederer*[2]) noch Salze einer Hexapropionatotrichrombase und *Werner* solche der entsprechenden Formiato-, Propionato-, Butyrato- und der folgenden Fettsäuren bis zur Nonylsäure sowie von Chlor- und Bromessigsäure erhalten. Dies war zu Beginn meiner Arbeit von derartigen Basen und ihren Salzen bekannt.

Ich habe nun fürs erste nachgewiesen, dass in den bekannten roten Ferriacetatlösungen eine der Hexaacetatotrichrombase analoge Hexaacetatotriferribase enthalten ist, und habe eine Reihe sehr gut kristallisierter Salze derselben dargestellt.

Sodann habe ich in der Trichromibase ein und zwei Chromatome durch Eisenatome

[1]) Nicht dagegen bei einem von mir beobachteten Acetat der der Hexaacetatotrichrombase entsprechenden Triferribase (Siehe unten S. 26 u. 66).

[2]) Fiederer, Inaugural-Diss. Tübingen 1908.

ersetzen können, sodass nunmehr im ganzen folgende vier derartige Basen bekannt sind:

$[Cr_3(CH_3COO)_6](OH)_3$; $[Cr_2Fe(CH_3COO)_6](OH_3$;
$[CrFe_2(CH_3COO)_6](OH)_3$; $[Fe_3(CH_3COO)_6])OH)_3$.

Ferner ist es mir gelungen, in die Hexaacetatotrichrombase Pyridin einzuführen und zwar drei Moleküle, wobei die Stärke dieser Base vergrössert wird.

Ebenso vermochte ich eine pyridinhaltige Eisenacetatobase darzustellen, die erste bis jetzt bekannte Eisenpyridinbase. Hiebei beobachtete ich noch die Bildung eines schön kristallisierenden basischen pyridinhaltigen Ferriacetates.

Endlich habe ich ein violettes, sehr basisches und ein grünes basisches Chromiacetat aufgefunden, die sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen.

Allgemeiner Teil.

I. Über Ferriacetate und über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid.

In den roten Ferriacetatlösungen, welche man erhält, sei es durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Eisessig, sei es durch Zusatz eines Alkaliacetates zu Eisenchloridlösung, sind Acetate einer Hexaacetatotriferribase enthalten, denn auf Zusatz von Natriumplatinchlorid zu einer konzentrierten derartigen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit das Chloroplatinat dieser Base in reichlicher Menge und sehr schön kristallisiert aus. Es bildet orangerote, vierseitige, zu Büscheln aggregierte Prismen und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chloroplatinat der Hexaacetatotrichromibase:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\frac{PtCl_6}{2}\cdot 5H_2O;$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\frac{PtCl_6}{2}\cdot 5H_2O.$$

Beide Salze sind isomorph. Ausser diesem Chloroplatinat habe ich noch ein Nitrat, ein Chlorostannat,

ein Chloridacetat, ein Monoacetat, ein Biacetat und ein Bichromatacetat dargestellt:

Nitrat

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]NO_3 + 4H_2O;$$

Chlorostannat

$$\frac{SnCl_6}{2} + 5H_2O;$$

Monoacetat

$$CH_3COO + 1H_2O;$$

Biacetat

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix};$$

Chloridacetat

$$2\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + \left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)\\OH_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}$$

$$+ 14H_2O;$$

Bichromatacetat

$$\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix}.$$

Das Biacetat ist wasserfrei, während es nach der oben (S. 22) angeführten Hydroxosalztheorie von *Pfeiffer* und *Werner* 1 Mol. Wasser enthalten müsste.

Fürs erste ist hiemit nachgewiesen, dass die bekannte Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid auf der Bildung dieser Base beruht und nicht, wie man bisher glaubte, auf derjenigen eines undissociierten Ferriacetates. Diese Reaktion ist hiernach folgendermassen zu formulieren:

$$3FeCl_3 + 9NaOOCCH_3 + 2H_2O = 9NaCl$$

$$+\left[\begin{matrix}Fe_3(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]OOCCH_3 + 2CH_3COOH.$$

Obgleich die Hexaacetatotriferribase drei Hydroxylgruppen enthält, tritt sie doch in der Regel einsäurig auf. Man wird daher anzunehmen haben, dass in den

Ferriacetatlösungen, welche durch Zusatz von Natriumacetat zu Eisenchlorid entstehen, hauptsächlich das Monoacetat der Base enthalten ist; wie ich es oben formuliert habe. Allerdings muss darin auch Biacetat enthalten sein, denn das aus jener Lösung auskristallisierte Salz ist, wie ich gefunden habe, eine Verbindung von 1 Mol. Mono- mit 1 Mol. Biacetat oder ein Sesquiacetat:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO_6\\(OH)\\OH_2\end{matrix}\right] (CH_3COO)_2 + 2H_2O\,.$$

Die Salze der Base mit farblosen Säuren sind in kleinkristallisiertem Zustand ziegelrot; bilden sie dagegen grosse Kristalle, wie das von mir aus Eisenchlorid-Natriumacetatlösung erhaltene Acetat, so sind diese tief dunkelrot gefärbt. Die Salze sind alle in Wasser ziemlich leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Die Acetate sind in kaltem Wasser langsam, aber reichlich löslich, in heissem sind sie leicht löslich. Die wässerige Lösung sämtlicher Salze reagiert sauer infolge von hydrolytischer Spaltung, die Ferribase ist daher schwächer als die entsprechende Chromibase, deren primäre Salze neutral reagieren. Aus der wässerigen Lösung der Salze wird durch Ammoniak sogleich Ferrihydroxyd gefällt, im Gegensatz zu den Salzen der Chromibase, deren wässerige Lösung durch Ammoniak erst beim Kochen gefällt wird. Die Ferribase ist somit viel unbeständiger als die Chromibase. Dies zeigt sich auch darin, dass schon verdünnte Mineralsäuren sie in der Kälte zersetzen; so verwandelt verdünnte Salzsäure sämtliche Salze rasch in Eisen-

chlorid. Daher rührt es auch, dass man ein Salz der Base in ein anderes nicht mittels einer Mineralsäure überführen kann. Schwefelammonium färbt die wässerige Lösung der Acetate tiefgrün infolge der Bildung von kolloidalem Schwefeleisen; eine Fällung tritt auch nach längerer Zeit nicht auf.

Zur Darstellung der Salze geht man entweder von einer Lösung von Eisenhydroxyd in Eisessig (die Menge des Eisessigs kann in weiten Grenzen schwanken, auf 1 Mol. Eisenhydroxyd 2 bis beliebig viele Mol. Eisessig), oder einfacher von dem wiederholt erwähnten Sesquiacetat aus. Zwar liefert die Lösung von Eisenhydroxyd in Eisessig auch ein kristallisiertes Acetat und zwar das Monoacetat, aber dessen Gewinnung ist viel umständlicher, da zuerst Eisenhydroxyd bereitet werden muss.

Will man aus dem Sesquiacetat oder aus dem Monoacetat das Biacetat darstellen, so löst man diese Salze in Eisessig und destilliert den Eisessig von der Lösung im Ölbad ab. Der zurückbleibende Rückstand ist dann reines Biacetat. Man kann auch das Monoacetat mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Eisessig am Rückflusskühler kochen; hiebei verwandelt es sich in Biacetat.

Die Salze der Base mit Mineralsäuren lassen sich in der Regel nicht so darstellen, wie die entsprechenden der Chromibase, nämlich aus den Acetaten mittels der betreffenden Säuren. Dies gelingt nur bei dem verhältnismässig schwer löslichen Chloroplatinat. Die andern müssen mit geeigneten Salzen der betreffenden Säuren bereitet werden.

Für das Chlorostannat hat sich das Natriumchlorostannat, $SnCl_6Na_2 \cdot 6H_2O$, in stark essigsaurer Lösung als passend erwiesen, für das Nitrat und das Chloridacetat die betreffenden leicht löslichen Lithiumsalze. Einige Salze lassen sich auch aus einer konzentrierten Lösung von Eisenhydroxyd in viel überschüssigem Eisessig darstellen und zwar mit den freien Säuren. So erhielt ich das Bichromatacetat und das Chloroplatinat. Die Abscheidung des Chloroplatinates darf aber unter diesen Umständen nicht lange dauern, sonst entsteht durch die stets vorhandene Salzsäure Eisenchlorid.

An kristallisierten Ferriacetaten kannte man bis zu Beginn meiner Arbeit nur ein von *E. Mayer*[1]) erhaltenes angeblich tertiäres Acetat der Formel:

$$Fe(CH_3COO)_3 + 2\,H_2O.$$

Nach der Art seiner Darstellung hielt ich es für wahrscheinlich, dass diesem Salze die Hexaacetatotriferribase zugrunde liegt, und es konnte das tertiäre Acetat dieser Base sein:

$$3\,Fe(CH_3COO)_3 = [Fe_3(CH_3COO)_6](CH_3COO)_3.$$

Meine diesbezügliche Untersuchung hat ergeben, dass dem nach dem Verfahren von *Mayer* gewonnenen Acetat in der Tat die Hexaacetatotriferribase zugrunde liegt, dass es aber kein tertiäres Acetat der Base ist, sondern das primäre derselben.

Mayer gewann sein Acetat, indem er 1. Ferrihydroxyd in der für tertiäres Acetat berechneten Menge Essigsäure in bestimmter Konzentration löste, 2. aus

---

[1]) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmacie 6, 182, 1857.

Ferrisulfat und der berechneten Menge Calciumacetat wiederum eine Ferriacetatlösung bereitete und beide Lösungen im evacuierten Exsiccator bei 0° stehen liess. Ich machte drei Versuche, auf die erste Weise das Salz darzustellen. Beim ersten hielt ich mich genau an die von *Mayer* vorgeschriebenen Konzentrationsverhältnisse (s. im experimentellen Teil S. 77). Er lieferte das schön kristallisierte Monoacetat der Triferribase.[1]) Beim zweiten wurde dieselbe Menge Essigsäure, aber weniger Wasser, als *Mayer* vorschreibt, genommen, beim dritten dieselbe Lösung wie beim zweiten dargestellt, aber nicht bei 0°, sondern bei + 5° im Vakuum verdunsten gelassen. Auch die bei diesen Versuchen erhaltenen kristallisierten Salze erwiesen sich im wesentlichen als Monoacetat. Ich hatte auch sonst bei zahlreichen Darstellungen der Acetate der Base selbst aus Lösungen, die essigsäurereicher waren, als *Mayer* angibt, nur das Monoacetat erhalten. Hiernach glaube ich, dass *Mayer* auch dieses Salz unter den Händen hatte. Zweifel an den Befunden *Mayers* über die Zusammensetzung seines Salzes sind auch deshalb berechtigt, weil seine Methode der Essigsäurebestimmung unzuverlässig ist. Er fügte nämlich zur wässerigen Lösung des Salzes solange 10% Ammoniak, als eine Fällung entstand, und berechnete aus dem verbrauchten Ammoniak die Fssigsäure. Auch seine Eisenbestimmung ist wohl nicht ganz sicher, da er eine sehr grosse Menge Salz zur Analyse verwendete, nämlich 11,16 g; hieraus erhielt er 1,8 g Eisenoxyd.

[1]) Identifiziert, wie alle folgenden Salze, durch Darstellung des charakt. Chlorplatinates (s. unten S. 71).

Ich hatte vergeblich versucht, auch durch Einwirkung von ganz wasserfreiem Eisessig auf das Monoacetat zum tertiären Acetat der Triferribase zu gegelangen. Dem steht anscheinend eine Angabe von *W. Herz*[1]) gegenüber, wonach durch Eindampfen einer Lösung von Eisenhydroxyd in Eisessig auf dem Wasserbad tertiäres Ferriacetat als glasige, rote, amorphe Masse erhalten werden soll. Denn dieses Salz hätte das tertiäre Acetat der Hexaacetatotriferribase sein können. *Herz* fand darin 24,06% Eisen, während 23,97% Eisen berechnet sind. Die Essigsäure hat er nicht bestimmt. Ich stellte eine Anzahl derartiger Versuche, tertiäres Salz zu erhalten, an. Beim 1. löste ich frisch gefälltes Ferrihydroxyd in etwas mehr als der für tertiäres Acetat berechneten Menge Essigsäure. Beim Verdampfen dieser Lösung auf dem Wasserbad hinterblieb ein Rückstand, welcher 37,5% Eisen enthielt. Dieser war demnach schon ein ziemlich basisches Acetat, da für das Monoacetat der Triferribase bereits 26,5% Eisen berechnet sind. Da *Herz* keine Gewichtsmengen Ferrihydroxyd und Essigsäure angibt, steigerte ich in einem 2. Versuch die Essigsäure ganz erheblich, ich löste nämlich 20,0 g Eisenhydroxydpaste mit 10% Eisen in 300 ccm Eisessig (auf 1 Atom Eisen 133 Moleküle Essigsäure). Der beim Verdampfen erhaltene kristallinische Rückstand (unter dem Mikroskop rechtwinkelige Täfelchen) erwies sich bei der Analyse als ein Gemenge des Triacetates mit dem Biacetat der Triferribase. Diesen Versuch wiederholte ich noch zweimal mit demselben Ergebnis. Um die Wasser-

[1]) Z. Anorg. Chem. **20**, 16, 1899.

menge der Lösung noch weiter zu reduzieren, löste ich in 3 weiteren Versuchen das Monoacetat bezw. das Biacetat der Triferribase in wenig Wasser, fügte sehr viel Eisessig hinzu und verdampfte auf dem Wasserbade. Aber auch bei diesen Versuchen erhielt ich nicht das reine Triacetat, sondern Gemenge von diesem mit Biacetat bezw. das Biacetat der Triferribase allein. Es gelang mir demnach nicht, auf dem von *Herz* angegebenem Wege ein reines tertiäres Acetat darzustellen. Ich versuchte sodann das Triacetat unter möglichstem Ausschluss von Wasser zu bereiten, aber ich gelangte nicht zum Triacetat, sondern nur zum Biacetat. Zu diesem Zweck habe ich noch das Biacetat der Base in wasserfreiem Eisessig „Kahlbaum" gelöst. Aus dieser Lösung erhielt ich durch Zusatz von wasserfreiem Äther [1]) blassziegelrote Acetate; diese erwiesen sich als das Biacetat der Base. Nach allen diesen Befunden glaube ich behaupten zu können, dass die Hexaacetatotriferribase nur eine geringe Neigung besitzt, ein tertiäres Acetat zu bilden.

Endlich ist zu bemerken, dass alle von mir bis jetzt isolierten kristallisierten Ferriacetate sich als Acetate der Hexaacetatotriferribase erwiesen haben.

Basische Fällung.

Bekanntlich erleiden Ferriacetatlösungen, welche Natriumacetat enthalten, beim Erhitzen zum Sieden die sogenannte basische Fällung.

---

[1]) Auf diese Weise gelang es Weinland und Dinkelacker früher, das tertiäre Acetat der Trichrombase darzustellen, Ber. deutsch. Chem. Ges. **42**, 3011, 1909.

Da ich nun festgestellt habe, dass die roten Ferriacetatlösungen Acetate der Hexaacetatotriferribase enthalten, besteht also die basische Fällung in der Zersetzung jener Salze durch Wasser in der Hitze.

Wie demnach zu erwarten, wird aus der verdünnten wässerigen Natriumacetat haltigen Lösung der von mir dargestellten Acetate der Triferribase das Eisen beim Kochen gleichfalls basisch gefällt und zwar vollständig. Ich untersuchte einige der erhaltenen Fällungen und fand darin noch verhältnismässig viel Essigsäure (etwa 19%). Daraufhin machte ich zwei Reihen derartiger basischer Fällungen, bei der einen steigerte ich die Menge des Wassers, liess aber diejenge des Natriumacetates unverändert, bei der anderen steigerte ich das Natriumacetat bei gleichbleibender Wassermenge. Bei der ersten (1,5 g Acetat, 2,0 g Natriumacetat und 100—1500 ccm Wasser) enthielten die Fällungen mit 300—500 ccm Wasser rund 16,6% CH_3COO und 53,4% Fe, was einem Verhältnis von $Fe : CH_3COO = 3 ; 0{,}88$ entspricht. Der Versuch mit 100 ccm Wasser lieferte ein basisches Acetat mit 19,4% CH_3COO und 52,7% Fe, wonach sich $Fe : CH_3COO$ wie 3 : 1,04 verhält.

Bei der zweiten Reihe (1,5 g Acetat, 300 ccm Wasser und 2 bis 9 g Natriumacetat) waren die Fällungen mit mehr Natriumacetat essigsäurereicher und zwar enthielt die Fällung mit:

2 g Natriumacetat 53,5% Fe u. 16,9% CH_3COO,
wonach $Fe : CH_3COO$ wie 3 : 0,88,

3 g Natriumacetat 50,6% Fe u. 20,3% CH_3COO,
wonach $Fe : CH_3COO$ wie 3 : 1,14,

9 g Natriumacetat 54,7% Fe u. 22,5% CH_3COO, wonach Fe : CH_3COO wie 3 : 1,17.

Es lässt sich natürlich nicht feststellen, ob hier einheitliche Körper vorliegen; daher kann man auch darüber nichts aussagen, ob der Komplex der drei in der Triferribase enthaltenen Eisenatome bei dieser Reaktion erhalten bleibt. Wenn dies der Fall wäre, könnte man sich die basische Fällung so vorstellen, dass ein Essigsäurerest nach dem andern aus dem Kation unter Substitution durch Hydroxyl bezw. Sauerstoff auswandert.[1]) Dies scheint bei der basischen Fällung [2]) nach meinen Befunden dann der Fall zu sein, wenn von den Essigsäureresten fast fünf ausgetreten sind. Dies ergibt für den gefällten Körper das Verhältnis Fe : CH_3COO wie 3 : 1, während ich 3 : 0,88. 3 : 1,04, 3 : 1,15 und 3 : 1,17 fand.

Aus den gefundenen Werten für Fe und CH_3COO geht des weiteren hervor, dass die austretenden Essigsäurereste im wesentlichen nicht durch Hydroxylgruppen, sondern durch Sauerstoff ersetzt werden. In ziemlicher Annäherung entsprechen die gefundenen Prozente einem Körper der Formel:

$$[Fe_3 \begin{matrix} CH_3COO^- \\ 2OH \\ 3O \end{matrix}],$$

[1]) Der als Anion fungierende Essigsäurerest geht durch hydrolytische Spaltung in Essigsäure über.

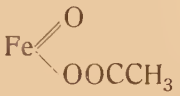
[2]) W. Herz fand, dass beim Erhitzen reiner Ferriacetatlösungen auf 44° ein basisches Acetat der Formel $Fe(CH_3COO)(OH)_2$ sich abscheidet; hiernach wäre schon ein Derivat der Triferribase mit 3 Essigsäureresten unlöslich.

welche 54,31% Fe und 19,13% CH_3COO verlangt. Unter der Annahme, dass die drei Eisenatome bei der basischen Fällung beisammen bleiben, würde sie hiernach folgendermassen zu formulieren sein:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 3H_2O = \left[Fe_3\begin{matrix}CH_3COO\\2\,OH\\3\,O\end{matrix}\right] + 6CH_3COOH.$$

Die an Essigsäure etwas ärmeren Fällungen, als dieser Formel entspricht, wären dadurch entstanden, dass in einem Teil dieses Körpers der Essigsäurerest durch Hydroxyl bezw. Sauerstoff ersetzt wird.

Tritt jedoch ein Zerfall des Triferrikomplexes ein, dann entspricht die von mir gefundene Zusammensetzung der Niederschläge etwa einem Gemenge von 1 Mol. des basischen Acetates



mit 2 Mol. des Hydrates oder Colloides FeO_2H.

Ich bemerke noch, dass *Scheurer-Kestner* [1]) bei der Oxydation einer Ferroacetatlösung an der Luft dasselbe basische Ferriacetat $Fe_3(CH_3COO)(OH)_2O_3$ beobachtet hat.

Schliesslich würden in den tiefroten Lösungen, welche bei der Ausführung der basischen Fällung vor dem Auftreten der Niederschläge sich bilden, Derivate der Triferribase anzunehmen sein, welche weniger als sechs und mehr als einen Essigsäurerest enthalten.

---

[1]) Jahresber. 1863, 258.

Derartige Verbindungen liegen wohl auch in denjenigen festen Ferriacetaten vor, welche weniger als sieben Essigsäurereste im ganzen enthalten und welchen man bei der Darstellung von Ferriacetaten nicht selten begegnet.

II. Über Salze einer Hexaacetatodichromiferri- und einer Hexaacetatochromidiferribase.

Beim Erhitzen von Chromsäure mit Eisenchlorid und Eisessig hatte ich ein in schwarzen Prismen kristallisiertes Salz erhalten, das auf ein Atom Chrom drei Atome Eisen und ausserdem Essigsäure und Chlor enthielt. Ich habe zunächst konstatiert, dass, wenn man die Gewichtsverhältnisse von Chromsäure und Eisenchlorid ändert, Salze entstehen, die die verschiedensten Verhältnisse zwischen Eisen, Chrom, Essigsäure und Chlor aufweisen. Gleichfalls Eisen mit Chrom enthaltende Salze bilden sich, wenn man Chromihydroxyd und Eisenchlorid oder Ferrihydroxyd und grünes Chromchlorid-Hydrat mit Eisessig erhitzt.

Ferner beobachtet man das Auftreten derartiger Salze beim Erhitzen von Gemengen von Chromi- und Ferrihydroxyd mit Eisessig und nachherigem Zusatz von Salzsäure. Fügt man statt Salzsäure Salpetersäure hinzu, so scheiden sich salpetersäurehaltige Salze aus. Alle diese Salze der mannigfaltigsten Zusammensetzung lieferten aber mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Chloroplatinate von der charakteristischen Form[1]) (4seitige, zu Büscheln vereinigte Prismen) der Chloro-

[1]) nicht dagegen der Farbe.

platinate der Trichromi-[1]) bezw. Triferribase (siehe oben S. 28). Als ich einige von ihnen analysierte, stellte es sich heraus, dass die Summe der Atome Eisen und Chrom, die auf einen Rest $PtCl_6$ kamen, stets 6 betrug. Die Chloroplatinate der Trichromi- und Triferribase enthalten aber auch 6 Atome Chrom bezw. Eisen auf einen Rest $PtCl_6$. Dies wies darauf hin, dass diese Chloroplatinate und ihre ursprünglichen Stammsubstanzen isomorphe Mischungen waren, und zwar konnten es solche von Salzen der Hexaacetatotrichromibase und der entsprechenden Triferribase sein (s. oben S. 25). Es war aber auch möglich, dass Basen existierten, welche gleichzeitig Chrom und Eisen im Kation enthielten, nämlich eine Dichromi-ferri- und eine Chromi-diferribase:

$[Cr_2Fe(CH_3COO)_6](OH)_3$ und $[CrFe_2(CH_3COO)_6](OH)_3$.

Die Chloroplatinate dieser Basen waren vermutlich wiederum isomorph mit denjenigen der Trichromi- und Triferribase. Im ganzen können somit die beobachteten zahlreichen Salze isomorphe Mischungen der Chloride, Nitrate oder Chloroplatinate der 4 Basen: $\mathbf{Cr_3}$, $\mathbf{Cr_2Fe}$, $\mathbf{CrFe_2}$, $\mathbf{Fe_3}$ gewesen sein. So erklärt sich die grosse Mannigfaltigkeit ihrer Zusammensetzung.

Dazu kommt, dass die aus Chrom, Eisen, Chlor und Essigsäure bestehenden Körper nicht allein derartige isomorphe Mischungen der Chloride der Base vorstellen, sondern ausserdem noch Doppelsalze dieser Chloride mit Eisenchlorid sein konnten. Daher rührt dann der zuweilen beobachtete hohe Chlorgehalt,

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3237, 1908.

der den für ein isomorphes Gemenge der Chloride der Basen möglichen weit überstieg. Auch die salpetersäurehaltigen Salze können derartige Doppelnitrate gewesen sein.

Es war natürlich unmöglich, bei den einzelnen Körpern nachträglich festzustellen, aus welchen Salzen in isomorpher Mischung sie bestehen. Dagegen konnte die Frage, ob die Körper lediglich isomorphe Gemenge von Salzen der beiden Endglieder, nämlich der Trichromi- und Triferribase, oder ausserdem der beiden gleichzeitig Chrom und Eisen enthaltenden, oben genannten Basen vorstellten, durch den Nachweis der Existenz dieser letzteren Basen beantwortet werden. Bei der Darstellung von ihnen darf man, um die störende Bildung der Eisenchloriddoppelsalze zu vermeiden, von vornherein kein Eisenchlorid oder Chromchlorid verwenden, und auch später darf keine Salzsäure hinzugefügt werden. Ich ging von den Hydroxyden des Chroms und dreiwertigen Eisens aus und erhitzte berechnete Mengen von ihnen, nachdem sie in breiförmigem Zustande sorgfältig gemischt worden waren, solange mit Eisessig auf dem Wasserbade, bis mit Ammoniak keine Fällung mehr entstand. Diejenige Lösung, welche die Hydroxyde im Verhältnis von 2Cr zu 1 Fe enthielt, war tiefrotviolett, und ich stellte aus ihr mehrere rotviolette Salze, nämlich ein Chloroplatinat, ein Chlorostannat und ein Chlorid und ausserdem ein schwarzbraunes Chromat dar. Alle diese Salze zeigten das konstante Verhältnis von 2Cr zu 1Fe. Das macht es unwahrscheinlich, dass diese Salze isomorphe Mischungen der beiden Endglieder vorstellen. Dagegen spricht aber auch

ferner die Farbe dieser Salze. Wären sie isomorphe Mischungen von Salzen der grünen Trichromibase und der rotbraunen Triferribase, so müsste ihnen eine Mischfarbe beider zukommen, wie sie auch künstlich dargestellte, isomorphe Mischungen zeigten. Dagegen ist die Base Cr_2Fe rotviolett auch in grosser Verdünnung und besonders schön in salpetersaurer Lösung.

Eine Lösung der vermischten Hydroxyde im Verhältnis von 1 Cr zu 2 Fe in Eisessig, welche solange erhitzt worden war, bis durch Ammoniak nicht sogleich eine Fällung entstand, war tiefrotbraun, und sie lieferte mehr oder weniger dunkelbraunrote Salze (ein Chloroplatinat, ein Acetat und ein Chlorid). Wiederum zeigte die Base eine neue Farbe, die Salze wiesen nicht eine Mischfarbe der Endglieder auf.

Indessen ist hier zu bemerken, dass selbstverständlich bei dieser Darstellungsweise die Bildung der in ihrer Zusammensetzung benachbarten Basen in kleiner Menge nicht zu vermeiden ist.

Die von mir dargestellten Salze der rotvioletten Base Cr_2Fe besitzen folgende Zusammensetzung:

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]{}^1/_2Pt(Sn)Cl_6 + 5H_2O;$$

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 6H_2O;$$

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\OH_2\end{matrix}\right]CrO_4 + 4H_2O.$$

Das Chloroplatinat und Chlorostannat waren wie diejenigen der Trichromi- und Triferribase[1]) zusammengesetzt und zeigten dieselbe Kristallform (vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen). Zur Darstellung des Chloroplatinates fügt man zur konzentrierten essigsauren Lösung der Base (erhalten wie oben beschrieben) Platinchloridchlorwasserstoffsäure in geringem Überschuss. Das Chlorostannat lässt sich in stark essigsaurer Lösung mittels Zinnchloridchlorwasserstoffsäure darstellen, aber ebensogut in weniger stark essigsaurer Lösung mit Natriumchlorostannat. Zur Bereitung des Chlorides habe ich die an Essigsäure arme Lösung mit überschüssigem Lithiumchlorid versetzt. Chromate der Base erhält man aus der schwach essigsauren Lösung mittels Chromsäure. Um das oben angeführte Chromat aus dem erstmals auskristallisierten Salze, welches meistens ein Gemenge mehrerer Chromate[2]) vorstellt, zu erhalten, bestimmt man darin die Chromsäure und fügt hierauf soviel Bleiacetat hinzu, dass ein Chromat der gewünschten Zusammensetzung in Lösung bleibt.

Die wässerige Lösung des Chlorides oder die essigsaure, ursprünglich erhaltene Lösung der Base wird durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt. Beim Erhitzen tritt langsam Fällung ein. Auch verdünnte Säuren zersetzen die Base nur langsam. Sie ist leichter zersetzlich als die Trichromibase, aber viel beständiger

---

[1]) Siehe oben S. 25. u. 26.

[2]) Siehe hierüber im experim. Teil beim Bichromatacetat der Fe_3-Base S. 75.

als die Triferribase. Schwefelammonium färbt die essigsaure Lösung tiefgrün. Die wässerige Lösung sämtlicher Salze reagiert sauer.

Von der rotbraunen Base $CrFe_2$ habe ich folgende Salze beobachtet:

$$\left[CrFe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_{1/2}PtCl_6 + 5\,H_2O;$$

$$\left[CrFe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 8\,H_2O;$$

$$\left[CrFe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 1\,H_2O.$$

Wiederum zeigt das Chloroplatinat Zusammensetzung und Form der Chloroplatinate der anderen Basen. Das Chlorid weist diejenige des Chlorides der Trichromibase[1]) auf. Chloroplatinat und Chlorid werden wie bei der Cr_2Fe-Base dargestellt. Das Acetat scheidet sich aus einer concentrierten Lösung der Base in Eisessig (erhalten durch Erwärmen der gemischten Hydroxyde mit Eisessig) auf Zusatz von Wasser in der Kälte aus. Die wässerige Lösung der Salze reagiert sauer. Ammoniak fällt in der Kälte nicht sogleich, ziemlich rasch beim Kochen. Schwefelammonium färbt die Lösung, wie diejenige der anderen, tiefgrün.

Vergleicht man die entsprechenden Salze der 4 Basen, so findet man übereinstimmende Zusammensetzung und Kristallform bei den vier Chloroplatinaten und bei den drei von mir erhaltenen Chlorostannaten. Ein Chlorid (dasjenige der $CrFe_2$-Base) enthält wie das der

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2998, 1909.

Trichrombase 8 Moleküle Wasser. Das Nitrat der Triferribase hat 4 Moleküle Wasser, während *Werner* beim Nitrat der Trichromibase 6 fand; dies rührt von der verschiedenen Darstellungsweise her; ich arbeite in einer viel Lithiumnitrat enthaltenden Lösung, *Werner* in einer wässerigen. Die Monoacetate der Fe_3- und der $CrFe_2$-Base besitzen 1 Mol. Wasser, das Monoacetat der Cr_3-Base [1]) dagegen 4 oder 6 Moleküle. Dies wird seinen Grund darin haben, dass das Trichromiacetat aus schwach essigsaurer Lösung auskristallisiert, während die anderen aus stark essigsaurer Lösung sich ausscheiden. Das Biacetat der Triferribase ist wasserfrei, während das Biacetat der Trichromibase 4 Moleküle Wasser enthält.[2])

Da die Chloroplatinate aller vier Basen und die Chlorostannate von dreien gleiche Zusammensetzung haben und isomorph sind, und auch die Chloride und Acetate einiger der Basen diese Eigenschaft aufweisen, wird man annehmen können, dass auch die anderen Salze und ebenso die Eisenchloriddoppelsalze, wenn sie unter denselben Bedingungen sich bilden, isomorph sind. Die erstmals beobachteten Körper können daher isomorphe Mischungen der Chloride bezw. Nitrate von zweien oder dreien der 4 Basen oder von allen vieren gewesen sein.

Da mir die erstmals erhaltenen Salze, welche isomorphe Mischungen vorstellten, zuweilen dichroitische Chloroplatinate und Chlorostannate geliefert hatten,

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2999, 1909.
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2999, 1909.

versuchte ich nachträglich, aus den reinen Chloroplatinaten der 4 Basen dichroitische isomorphe Mischungen herzustellen. Dichroismus trat auf bei Mischungen der Salze der 3 Basen Cr_3, Cr_2Fe und $CrFe_2$ und zwar grün und rot. Ich beobachtete aber auch bei der Darstellung anderer Salze der Cr_2Fe- und $CrFe_2$-Base zuweilen dichroitische Kristallisationen; die Analyse von diesen ergab stets, dass isomorphe Mischungen vorlagen.

III. Über Salze einer Hexaacetato-tripyridin-trichromibase.

Durch Einwirkung von Pyridin auf das von *Weinland* und *Dinkelacker*[1]) dargestellte Biacetat der grünen Hexaacetato-trichromibase:

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 \\ Cr_3 & OH_2 \\ & OH \end{matrix}\right] (CH_3COO)_2 + 1\,H_2O$$

habe ich Pyridin in diese Base einzuführen vermocht.

Die bis jetzt von mir aus den Reaktionsprodukten in Form von Salzen isolierte Base enthält 3 Mol. Pyridin. Sie ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze mit den Halogenwasserstoffsäuren[2]), der Salpetersäure und zahlreichen anderen Säuren. während die Salze der pyridinfreien Hexaacetatotrichrombase mit jenen Säuren zwar gut kristallisieren, aber nicht schwer löslich sind.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3009, 1909.

[2]) Das Fluorid ist nicht schwerlöslich, siehe unt. S. 52.

Fügt man Pyridin zur concentrierten wässerigen Lösung des Biacetates der Hexaacetatotrichrombase (auf 1 Mol. Biacetat 5—6 Mol. Pyridin) und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, wobei keine Fällung entsteht, so verändert die ursprünglich tiefgrüne Flüssigkeit ihre Farbe, sie ist dann in dicker Schichte schmutzigrot, in dünner hellgrün. Beim Erkalten scheidet sich aus ihr in reichlicher Menge ein graugrüner, fein nadelig kristallisierter Körper ab. Dieser stellt das Biacetat[1]) einer Hexaacetatotripyridintrichrombase dar:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\,3\,Py\\ OH_2\\ (OH)\end{matrix}\right](CH_3COO)_2,$$

da, wie ich weiter unten (S. 47) erörtern werde, die neue Base im Kation höchst wahrscheinlich die 6 Essigsäurereste noch enthält, welche sich in der ursprünglichen Trichrombase befinden.

Die von diesem Salz getrennte Mutterlauge ist mehr oder weniger tief violett gefärbt und zwar umso tiefer, je mehr Pyridin man zugesetzt und je länger man erhitzt hat. Von den in ihr enthaltenen violetten Körpern habe ich bis jetzt einen isolieren können, der die Zusammensetzung eines basischen Acetates aufweist und pyridinfrei ist:

$$\begin{matrix}Cr_2(CH_3COO)_3\\ (OH)_3\end{matrix} + 9H_2O.$$

Das Pyridin wirkt also in zweifacher Weise auf die Hexaacetatotrichrombase ein, teils tritt es in das

[1]) Mehr oder weniger vermischt mit dem Monoacetat der Base. Siehe unten S. 61.

Kation ein, teils entreisst es diesem Essigsäurereste unter Bildung basischer Acetate. Bis zur Abscheidung von Chromihydroxyd kommt es auch bei grossem Überschuss von Pyridin und langem Kochen nach meiner Beobachtung nie.

Das wie oben beschrieben zu erhaltende Acetat der Tripyridinbase diente mir als Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Salze. Da die Lösung, aus der es auskristallisiert, viel Pyridinacetat enthält, ist es durch dieses verunreinigt und riecht daher nach Pyridin (auch in getrocknetem Zustande). Um es hiervon zu befreien, fällt man es aus wässeriger Lösung durch Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Essigsäure um. Es ist dann frei von Pyridinacetat, aber es stellt je nach den Umfällungsbedingungen ein wechselndes Gemenge von Mono-, Bi-und Triacetat dar.[1]) Das umgefällte Acetat bildet ein graugrünes, glänzendes, geruchloses Pulver. Um aus ihm oder dem Rohacetat die anderen Salze darzustellen, fügt man zu seiner wässerigen, mehr oder weniger stark verdünnten Lösung entweder das Alkalisalz der betreffenden Säure oder auch die freie Säure selbst (siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil). Ich setzte jedesmal soviel von dem Alkalisalz oder der Säure hinzu, dass nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung des Salzes stattfand. Die Lösungen waren also an dem auskristallisierenden Salze übersättigt. Diese durch langsames Verdunstenlassen unge-

[1]) Für die Darstellung der anderen Salze aus diesem umgefällten Acetat ist es natürlich gleichgültig, ob dieses ein Gemenge mehrerer Acetate oder ausschliesslich eines dieser Acetate vorstellt.

sättigter Lösungen darzustellen, ist nicht möglich, da hierbei aus der Base Pyridin austritt. (Siehe unten Seite 66).

Ich habe primäre und sekundäre Salze der Base, sowie eine tertiäres Salz derselben erhalten.

Primär ist das Jodid, Nitrat, Chloroplatinat, Permanganat, Ferricyanid:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3\,Py\\ (OH)_2\end{matrix}\right] J;\ NO_3 + 5\,H_2O;\ {}^1/_2PtCl_6;$$

$$MnO_4 + 1\,H_2O;\ {}^1/_3Fe(CN)_6 + 3H_2O.$$

Das Jodid und das Chloroplatinat sind wasserfrei.

Sekundär ist das Chloridacetat, das Nitratacetat und das Chlorostannat:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3\,Py\\ OH_2\\ (OH)\end{matrix}\right] \begin{matrix}Cl\\ CH_3COO\end{matrix} + 6H_2O;\ \begin{matrix}NO_3\\ CH_3COO\end{matrix} + 3H_2O;$$

$$SnCl_6 + 7\,H_2O.$$

Ein von mir erhaltenes Chromat formuliere ich am einfachsten als ein solches von 2 Mol. der Base:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3\,Py\\ (OH)_2\end{matrix}\right] Cr_2O_7 \left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3\,Py\\ OH_2\\ (OH)\end{matrix}\right] {}^1/_2CrO_4,$$

In ihm fungiert 1 Mol. der Base sekundär, das andere primär.

Es existieren ausserdem noch ein Monoacetat und ein Biacetat, aber ich habe beide nur in Gemengen von einander erhalten.

Tertiär ist das Triacetat:

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3 \quad 3\,Py\\ (OH_2)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 + 7\,H_2O\,.$$

Von diesen Salzen sind zum qualitativen Nachweis der Base am geeignetsten das Jodid, das Nitrat und das Permanganat, welche aus sehr verdünnten Lösungen auch bei Gegenwart von Pyridinacetat rein ausfallen. Sehr charakteristisch ist auch das Chloroplatinat, aber es muss aus einer pyridinacetatfreien Lösung gefällt werden.

Dass höchst wahrscheinlich 6 Essigsäurereste bei dieser Base und ihren Salzen zum Kation zu rechnen sind, folgere ich daraus, dass sämtliche etwa 10 von mir unter den verschiedensten Bedingungen (neutral, sauer, verdünnt, concentriert) dargestellten Salze nie weniger als 6 Essigsäurereste enthalten. Hierfür spricht namentlich, dass die in grosser Verdünnung gefällten Salze, nämlich das Jodid, das Chloroplatinat und das Permanganat 6 Essigsäurereste aufweisen. Würde etwa der 6. Essigsäurerest als Amion fungieren, so würde man zu erwarten haben, dass wenigstens bei einem der Salze dieser durch einen andern Säurerest ersetzt worden wäre.

Was die zum Kation zu rechnenden Hydroxylgruppen und Wassermoleküle betrifft, so habe ich die Salze dieser wie diejenigen der Hexaacetatotriferri-, -chromidiferri- und -dichromiferribase und wie die von *Weinland* und *Dinkelacker* dargestellten Salze der Hexaacetatotrichromibase[1]) so formuliert,[2])

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42, 2997, 1909.

[2]) Siehe oben S. 25.

dass ich bei den primären beide Hydroxylgruppen, bei den sekundären 1 Hydroxylgruppe und 1 Mol. Wasser ins Kation schrieb unter der einstweiligen Annahme, dass die primären und sekundären Salze Hydroxosalze im Sinne der Hydroxosalztheorie von *Pfeiffer* und *Werner*[1]) vorstellen.

Über die nähere Konstitution des Kations der Base lassen sich, da schon diejenige des Kations der Salze der Trichromhexaacetatobase in dieser Beziehung nicht geklärt ist, keine Angaben machen. Es ist möglich, dass jedes der 3 Chromatome durch Nebenvalenzen je 1 Mol. Pyridin an sich gekettet hat, es ist aber auch möglich, dass nur eines der 3 Chromatome sämtliche 3 Mol. Pyridin an sich gebunden hat.

A. Werner hat, ausgehend vom Chloropentamminchromchlorid, Salze einer Hexaacetatotrichrombase mit 1 Mol. Ammoniak erhalten, welche grün und sehr leicht löslich sind. Er schreibt z. B. dem Nitrat die Formel zu:

$$\left[\begin{matrix}H_3N\\H_2O\end{matrix}Cr_3(OH)_2(OCOCH_3)_6\right]NO_3,$$

wonach die Koordinationszahl 10 beträgt. Bei den Salzen der Base mit 3 Mol. Pyridin würden sich, wenn wirklich 6 Essigsäurereste zum Kation gehören, im ganzen 11 Reste bezw. Moleküle im Kation befinden.

Was die Eigenschaften der Salze betrifft, so sind diejenigen mit farblosen Säuren in festem und klein kristallinischem Zustande, wie ich sie erhalten habe,

---

[1]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Auflage 1909.

blass grünlich gefärbt. Die concentrierte wässerige Lösung der leichter löslichen, z. B. der Acetate, ist dagegen im durchfallenden Lichte dunkelschmutzigrot; verdünnt man die Lösung stark, so ist sie blassschmutziggrün. Bei weniger starker Verdünnung ist sie dichroitisch grün und rot. Durch den Eintritt der Pyridinmoleküle hat sich daher die Farbe der rein grünen Hexaacetatotrichrombase nicht unwesentlich verändert. Auch die Farbe der concentrierten wässerigen Lösung der freien Base, dargestellt aus dem Jodid mittelst Silberoxyd (s. u. S. 51) ist schmutzigrot.

Bemerkenswert ist die oben schon erwähnte Schwerlöslichkeit[1]) zahlreicher Salze der Base mit anorganischen und organischen Säuren. Ich habe z. B. die Löslichkeit des Nitrats bestimmt und gefunden, dass sich 1 Teil in rund 217 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst. Noch schwerer löslich als dieses Nitrat sind das Jodid, das Chloroplatinat, das Chromat, das Permanganat, das Rhodanid, das Pikrat, ein Perjodid, ein Quecksiberjodidoppelsalz, ein Phosphormolybdänat. Leichter löslich als das Nitrat sind das Chloridacetat, das Chlorostannat, das Molybdänat, das Carbonat, das Oxalat, das Fluorid, das Jodat, das Cyanid, Ferro- und Ferricyanid, Cobalticyanid und das Tetranitrodiamminkobaltiat. Leicht löslich sind die Acetate, das Sulfat, das Sulfit und das Phosphat. Die Löslichkeit der Salze der Halogenwasserstoffsäuren nimmt mit steigendem Atomgewicht des Halogens stark ab.

[1]) Siehe hierüber auch weiter unten S. 52 u. 53.

Die wässerige Lösung der sekundären und tertiären Salze reagiert sauer, sie sind in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten. Die wässerige Lösung der primären reagiert neutral.

Beim Kochen der wässerigen Lösung eines der Salze, etwa des Chloridacetates, verflüchtigen sich Pyridin und Essigsäure, und die anfangs je nach der Concentration schmutzigrote oder grünrote oder blassgrüne Lösung wird tiefgrün. Die Base erleidet also hierbei Zersetzung, indem Pyridin aus dem Kation auswandert. Ob hierbei alle 3 Mol. Pyridin auswandern oder nur 2 oder nur 1 habe ich noch nicht untersucht. Jedenfalls ist keine Base in der gekochten Lösung vorhanden, die ein schwerlösliches Jodid bilden würde. Das Chrom ist aber in der gekochten Lösung gegen Ammoniak in der Kälte immer noch maskiert. Hiernach sitzen die Pyridinmoleküle der Base (wenn nicht alle, so doch einzelne) im Kation nicht besonders fest. Diese Zersetzung erleidet die Base in der wässerigen Lösung ihrer Salze auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur langsamer, wobei der Geruch nach Pyridin auftritt. Lässt man die wässerige Lösung langsam verdunsten, so ist es zwar möglich, dass das ursprüngliche Salz sich wieder ausscheidet, es kann aber auch durch Salze einer pyridinärmeren oder der pyridinfreien Base verunreinigt sein. Daher führt eine Umkristallisation der Salze behufs Reinigung nicht mit Sicherheit zum Ziel.

Versetzt man die kalte wässerige Lösung eines der Salze mit Ammoniak, so wird kein Chromihydroxyd gefällt. Dies geschieht erst bei längerem Kochen, dann aber vollständig. Alkalien und

Alkalikarbonate fällen in der Kälte nicht, beim Kochen tritt wiederum Fällung ein und zwar rascher als bei Ammoniak.

Verdünnte Salpetersäure und Salzsäure bewirken in der kalten wässerigen, nicht allzu verdünnten Lösung eines der leichter löslichen Salze die Abscheidung des Nitrates bezw. Chlorides in grünlich grauen Flocken (unter dem Mikroskop feine Nadeln). Erhitzt man die Flüssigkeit ohne zu filtrieren, so lösen sich die zuerst ausgeschiedenen Salze und nach einigem Kochen wird die Flüssigkeit tiefgrün, worauf aus ihr durch Ammoniak sogleich Chromihydroxyd gefällt wird. Salpetersäure und Salzsäure zersetzen also die Base völlig unter Bildung von Chrominitrat bezw. Chromichlorid; ebenso wirken alle stärkeren Stäuren.

Die freie Base lässt sich aus dem Jodid durch Zerreiben mit überschüssigem Silberoxyd in wässeriger Lösung darstellen. Das Filtrat vom Jodsilber und überschüssigem Silberoxyd reagiert stark alkalisch und ist ebenso gefärbt wie die Lösung der Salze, nämlich, wenn die Lösung der Base concentriert ist, schmutzigrot, sonst je nach der Verdünnung rotgrün oder blassgrün. Die freie Base ist aber in wässeriger Lösung nicht beständig, schon nach etwa 6 Stunden ist die alkalische Reaktion der Lösung nur noch schwach. Fügt man aber Salpetersäure hinzu, so entsteht noch eine starke Ausscheidung von schwerlöslichem Nitrat.

Hieraus geht hervor, dass nur ein Teil der Base sich zersetzt unter Austritt von Essigsäure aus dem Kation. Ist die alkalische Reaktion der Lösung auf-

gehoben, so hört diese Art der Zersetzung auf und die noch vorhandene Base bleibt erhalten.

Die Tripyridinbase ist stärker als die pyridinfreie Hexaacetatotrichromibase. Erstens ist die alkalische Reaktion ihrer wässerigen Lösung stärker. Zweitens liefert sie sehr gerne sekundäre Salze. Drittens kann man in wässeriger Lösung ein tertiäres Acetat darstellen, was bei der Hexaacetatotrichromibase nur bei Ausschluss von Wasser gelingt. Viertens bildet sie ein Carbonat und ein Cyanid, wozu die pyridinfreie Base nicht befähigt ist. Der basische Charakter der Hexaacetatobase wird, wie zu erwarten, durch den Eintritt der Pyridinmoleküle verstärkt.

Ich habe schliesslich noch folgende Salze der Base durch Zusatz der betreffenden Säure oder ihrer Salze zur wässerigen Lösung des mit Natriumacetat umgefällten Acetates dargestellt:

Fluorid, mit Kaliumfluorid, äusserst feine Nadeln, nicht schwerlöslich.

Perchlorat, mit Überchlorsäure. schwerlösliche, farblose Stäbchen, als schweres kristallinisches Pulver absitzend.

Jodat, mit Jodsäure, fein nadelig, leicht löslich.

Sulfat, mit verdünnter Schwefelsäure oder einem Alkalisulfat, nadelig, leicht löslich.

Sulfit, mit Natriumbisulfit, leicht löslich.

Molybdänat, mit Ammoniummolybdänat, hellgrüne Nadeln, nicht schwerlöslich.

Phosphat, mit Monokaliumphosphat, leicht löslich, nadelig.

Carbonat, mit Kaliumbicarbonat, feine hellgrüne Nadeln, nicht schwerlöslich.

Perjodid, mit Jodjodkalium, äusserst schwerlöslicher rotbrauner, flockiger Niederschlag, allmählig pulverig werdend (wie bei vielen Alkaloiden).

Quecksilberjodiddoppelsalz, mit Quecksilberjodidjodkalium, sehr schwer löslicher, flockiger, farbloser Niederschlag, unter dem Mikroskop kristallinisch.

Phosphormolybdänat, mit Phosphormolybdänsäure, sehr schwer löslicher, blassgelber, flockiger Niederschlag.

Oxalat, mit Oxalsäure, feine Nadeln, nicht schwer löslich.

Pikrat, mit Pikrinsäure, kurze gelbe Prismen, sehr schwer löslich.

Rhodanid, mit Rhodankalium, sehr schwer lösliche feine Nadeln.

Cyanid, mit Cyankalium, feine lange Nadeln, leicht löslich.

Ferrocyanid, mit Kaliumferrocyanid, grüne, rechtwinklige Tafeln mit einem Stich ins gelbe; nicht sehr schwerlöslich.

Cobalticyanid, mit Cobalticyankalium, feine hellgrüne Nadeln, nicht sehr schwerlöslich.

Tetranitrodiammincobaltiat, mit Ammoniumtetranitrodiammincobaltiat, hellgrüne, vierseitige, dachförmig begrenzte Prismen, nicht schwerlöslich.

IV. Über Salze einer Acetatopyridinferribase.

Bei der Einwirkung von Pyridin auf das Acetat der der obigen Hexaacetatochromibase analogen Hexaacetatotriferribase entstehen ebenfalls Acetate pyridinhaltiger Acetatoferribasen.

Von diesen habe ich bis jetzt braungelbe Salze einer Base isoliren können, in welcher nicht wie in der pyridinhaltigen Chromibase der Hexaacetatotriferrikomplex erhalten geblieben ist, sondern welche, wie die Zusammensetzung der von mir erhaltenen Salze zeigt, im Kation zwei Atome Eisen und zwei Moleküle Pyridin enthält. Die Anzahl der zum Kation zu rechnenden Essigsäurereste habe ich noch nicht mit voller Sicherheit feststellen können.

Von den bis jetzt von mir dargestellten Salzen enthält das Acetat 5 Essigsäurereste im Ganzen:

$$Fe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)\end{matrix}.$$

Das Jodid und das Permanganat weisen 4 Essigsäurereste im Ganzen auf:

$$Fe_2(Py)_2(CH_3COO)_4(OH)J,$$
$$Fe_4(Py)_4(CH_3COO)_8(OH)_3MnO_4,$$

dagegen sind im Rhodanid auf 4 Atome Eisen 7 Essigsäurereste enthalten:

$$Fe_4(Py)_4(CH_3COO)_7(OH)_2(CNS)_3 \cdot 6\,H_2O.$$

Das Permanganat und das Rhodanid stellen Doppelverbindungen der einfachen Salze vor, wie sie bei diesen Körpern nicht selten vorkommen.[1])

[1]) Vergl. z. B. das oben beschriebene Sesquiacetat der Triferribase:

Da das Rhodanid auf 4 Atome Eisen 7 Essigsäurereste enthält, können in einem Kation, das 2 Atome Eisen enthält, nicht mehr als 3 Essigsäurereste vorhanden sein und das Kation der Base muss hiernach die folgende Zusammensetzung haben:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Fe_2}\,2\,\mathrm{Py}\\(\mathrm{CH_3COO})_3\end{matrix}\right]$$

Dies geht auch aus der Zusammensetzung des Permanganates hervor, welches als eine Doppelverbindung von 2 Molekülen der Base mit 2 Eisenatomen nur dann formuliert werden kann, wenn das Kation 3 Essigsäurereste enthält:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Fe_2}\,2\,\mathrm{Py}\;(\mathrm{OH})_2\\(\mathrm{CH_3COO})_3\end{matrix}\right]\mathrm{MnO_4} +$$

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Fe_2}\,2\,\mathrm{Py}\;(\mathrm{OH})\\(\mathrm{CH_3COO})_3\end{matrix}\right](\mathrm{CH_3COO})_2 .$$

Würde man dem Kation 4 Essigsäurereste zuschreiben, so würde diese Verbindung als eine solche von 1 Molekül des Permanganates mit 1 Molekül der Base erscheinen:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Fe_2}\,2\,\mathrm{Py}\;(\mathrm{OH})\\(\mathrm{CH_3COO})_4\end{matrix}\right]\mathrm{MnO_4} + \left[\begin{matrix}\mathrm{Fe_2}\,2\,\mathrm{Py}\;(\mathrm{OH})_2\\(\mathrm{CH_3COO})_4\end{matrix}\right]$$

$$\left[\mathrm{Fe_3}\begin{matrix}(\mathrm{CH_3COO})_6\\(\mathrm{OH})_2\end{matrix}\right]\mathrm{CH_3COO} + \left[\mathrm{Fe_3}\begin{matrix}(\mathrm{CH_3COO})_6\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH_2}\end{matrix}\right](\mathrm{CH_3COO})_2$$
$$+ 2\,\mathrm{H_2O}$$

und das Chloridacetat derselben:

$$2\left[\mathrm{Fe_3}\begin{matrix}(\mathrm{CH_3COO})_6\\(\mathrm{OH})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Cl} + \left[\mathrm{Fe_3}\begin{matrix}(\mathrm{CH_3COO})_6\\(\mathrm{OH})\\\mathrm{OH_2}\end{matrix}\right](\mathrm{CH_3COO})_2$$
$$+ 14\,\mathrm{H_2O}.$$

was ganz unwahrscheinlich ist. Hiernach sind das Acetat, das Jodid und das Rhodanid folgendermassen zu formulieren:

$$\left[\begin{matrix} 2\,Py \quad (OH) \\ Fe_2(CH_3COO)_3 \end{matrix}\right] J \\ (CH_3COO);$$

$$\left[Fe_2 \begin{matrix} 2\,Py \quad (OH) \\ (CH_3COO)_3 \end{matrix}\right] (CH_3COO)_2;$$

$$\left[F \begin{matrix} 2\,Py \quad (OH) \\ {}^2(CH_3COO)_3 \end{matrix}\right] (CNS)_2 +$$

$$\left[Fe_2 \begin{matrix} 2\,Py \quad (OH) \\ (CH_3COO)_3 \end{matrix}\right] \begin{matrix} CNS \\ (CH_3COO) \end{matrix} + 6H_2O.$$

Ob in der Tat 3 oder weniger Essigsäurereste zum Kation gehören, darüber kann nur die Zusammensetzung einer grösseren Anzahl von Salzen Aufschluss geben.

Versuche, das Molekulargewicht des Jodids nach der Gefrierpunktsmethode in Phenol und Acetophenon zu bestimmen, führten nicht zum Ziele.

Das Acetat der Base scheidet sich aus einer ohne Erwärmung bereiteten Lösung des Monoacetates der Hexaacetatotriferribase in überschüssigem Pyridin aus. Durch Zusatz von Jodkalium, Rhodannatrium, Kaliumpermanganat zur concentrierten wässerigen Lösung desselben erhält man die betreffenden Salze in Form von pulverförmigen, mikrokristallinischen Fällungen. Die Farbe des Jodides und des Acetates ist braungelb, des Permanganates ist rosarot, des Rhodanides ist chokoladebraun. Die Salze sind in Wasser nicht schwerlöslich.

Die verdünnte wässerige Lösung der Salze mit farblosen Säuren ist gelbbraun, sie reagiert sauer.

Die concentrierte Lösung des Jodides und Acetates ist braun, diejenige des Rhodanides besitzt die Farbe einer verdünnten Eisenchloridlösung.

Beim Kochen der wässerigen Lösung erleiden die Salze die sogenannte basische Fällung.

Ammoniak und Alkalien fällen sogleich Eisenhydroxyd. Der Komplex ist nicht sehr beständig. Verdünnte Salzsäure verwandelt das Acetat rasch in Eisenchlorid. Fügt man zur wässerigen Lösung des Jodides Salzsäure, so wird Jod frei gemacht; bei dieser prägnanten Reaktion wird der Eisenpyridinessigsäurekomplex zerstört und das gebildete Eisenchlorid oxydiert den Jodwasserstoff.

Entspreshend wird die wässerige Lösung des Rhodanides durch Zusatz von Salzsäure tiefdunkelblutrot.

Von Eisen-Ammoniak- bezw. Aminbasen waren bis jetzt nur die zur Hexamminreihe gehörenden Verbindungen vom Phenantrolin und Dipyridyl bekannt, welche *F. Blau* erhalten hat:

$$[Fe^{III}(C_{12}H_8N_2)_3]_2(PtCl_6)_3 \cdot \text{ grün},^{1)}$$

$$[Fe^{II}(C_{10}H_8N_2)_3]Br_2 + 6H_2O \text{ rot}.^{2)}$$

Eisenbasen mit Pyridin waren bisher nicht beobachtet worden, ebensowenig solche mit Säure-

---

[1]) α-Phenantrolin.

[2]) αα-Dipyridyl.

resten im Kation. Es ist auch bemerkenswert, dass ein Jodid einer Verbindung existenzfähig ist, welche 3wertiges Eisen enthält.

Lässt man Pyridin auf die wässerige Lösung des Monoacetates der Triferribase einwirken, so erhält man ein kupferrotes Acetat einer pyridinhaltigen Acetatoeisenbase, dessen Untersuchung noch aussteht.

Ferner erhält man aus einer mit Pyridin versetzten wässerigen Lösung des Monoacetates der Hexaacetatotriferribase unter ganz bestimmten Concentrationsverhältnissen ein sehr basisches pyridinhaltiges Ferriacetat.

Es kommt ihm die Formel zu:

$$Fe_2O(OH)(CH_3COO)_3 \cdot 1\,C_5H_5N.$$

Es ist (durch Wasseraustritt aus 2 Hydroxylgruppen) anhydrisiert, wie ich dies früher bei den basischen Fällungen, welche durch Kochen von Ferriacetatlösungen sich abscheiden, auch beobachtet habe. Das Acetat zeichnet sich durch grosse Kristallisationskraft aus. Zu seiner Darstellung fügt man zu 30 ccm einer 12prozentigen Lösung des Monoacetates der Hexaacetatotriferribase[1]) 5,0 g Pyridin in der Kälte und lässt bedeckt bei nicht mehr als + 15° C. stehen. Schon nach einem halben Tag oder früher beginnt die Kristallisation, welche dann rasch voranschreitet. Die Ausbeute ist sehr gut. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einiger Zeit amorphe Fällungen aus.

[1]) Dargestellt aus Ferrihydroxyd und Eisessig (siehe oben S. 32).

Die Verbindung bildet sehr schöne, tiefdunkelrote, dem Kupfervitriol in der Form ähnliche Kristalle von bis 1 cm Durchmesser.

Der Körper gibt schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur Pyridin ab, wobei die Kristalle ihren Glanz verlieren. Sie sind nur in einer Atmosphäre von Pyridin beständig. Die Verbindung löst sich in Wasser reichlich mit roter Farbe; die Lösung reagiert schwach sauer. Beim Kochen trübt sich die Lösung unter Ausscheidung eines roten Niederschlages von basischem Ferriacetat. Dagegen erträgt sie gelindes Erwärmen ohne Trübung. Neutralsalze fällen aus ihr schon bei gewöhnlicher Temperatur einen roten flockigen Niederschiag von basischem Ferriacetat. Salzsäure verwandelt den Körper sogleich in Eisenchlorid, Ammoniak fällt Eisenhydroxyd. Die Verbindung ist ausserdem löslich in Alkohol und Pyridin.

Weitere Untersuchungen werden zu zeigen haben, ob einer der Essigsäurereste eine andere Funktion besitzt als die anderen.

Analyse:

0,2827 g Subst.: 0,1115 g Fe_2O_3. — 0,7033 g Subst.: 0,4925 g $PtCl_6H_2 \cdot 2\,C_5H_5N$. — 0,3427 g Substanz: 12,76 ccm $^1/_5$ n. NaOH.

$Fe_2O(OH)(CH_3COO)_3 \cdot 1\,C_5H_5N$.

	Fe	C_5H_5N	CH_3COO
Ber.:	27,32%	19,34%	43,32%
Gef.:	27,58%	19,49%	43,95%

V. Über ein sehr basisches violettes und ein basisches grünes Chromiacetat.

a) Violettes, basisches Acetat.

Wie ich oben bei dem Abschnitt über Salze der Hexaacetatotripyridintrichrombase erwähnte, scheidet sich aus den bei der Darstellung des Acetates [1]) dieser Base erhaltenen tiefvioletten Mutterlaugen ein basisches Acetat der Formel:

$$Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3 + 9\,H_2O$$

aus.

Die beste Ausbeute an diesem Acetat erhält man auf folgende Weise:

Man löst 10,0 g Biacetat der Hexaacetatotrichrombase [2]) in 15,0 g Wasser, fügt 10,0 g Pyridin hinzu und erhitzt die Mischung am Rückflusskühler einen halben Tag lang zum Sieden. Beim Erkalten scheidet sich eine grosse Menge des graugrünen Acetates der oben genannten Tripyridinbase aus. Die tiefviolette Mutterlauge lässt man in einer mit durchlöchertem Uhrglas bedeckten Schale stehen, worauf sich im Laufe von mehreren Wochen das violette basische Acetat als feines kristallinisches Pulver neben etwas graugrünem Acetat der Tripyridinbase ausscheidet. Dieses Acetat zeigt eine sehr langsame Kristallisation, welche man nicht durch rascheres Verdunstenlassen beschleunigen kann. Sollte die Lösung eintrocknen, so löst man den Rückstand wieder in wenig Wasser und

[1]) Erhalten durch Erhitzen der wässerigen Lösung des Biacetates der Hexaacetatotrichrombase mit Pyridin.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 299, 1909.

lässt die Lösung unter denselben Bedingungen wieder verdunsten. Man befreit das abgeschiedene violette Acetat von dem begleitenden graugrünen Acetat der Tripyridinbase mit kaltem Wasser, in welchem das violette Acetat sehr schwer löslich ist.

Es ist rein, wenn eine Probe unter dem Mikroskop lediglich aus sehr schönen, violetten, spitzigen Doppelpyramiden besteht. Man trocknet das auf Ton gestrichene Acetat höchstens eine halbe Stunde über Schwefelsäure, da es sonst verwittert.

Analyse:

0,2038 g Subst.: 48,83 ccm $^1/_{20}$ n $S_2O_3Na_2$.

0,0969 g Subst.: 0,0296 g Cr_2O_3. — 0,1594 g Subst.: 0,0844 g CO_2 und 0,0868 g H_2O. — 0,1954 g Subst.: 0,1061 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.

	Cr	CH_3COO	H
Ber.:	21,08%	35,81%	6,12%
Gef.:	20,80 u. 20,91%	35,51% u. 36,4%	5,75 u. 6,04%.

Man kann dieses Acetat noch auf folgendem Wege gewinnen: man verdampft die wässerige Lösung von 50,0 g des Biacetates der Trichrombase in etwa 2 Liter Wasser auf dem Wasserbade zur Trockene, löst den Rückstand in 2 Liter Wasser, verdampft wiederum und wiederholt diese Operation mindestens 10 mal. Schliesslich erhält man eine violette Lösung, welche man auf ein Volumen von etwa 500 ccm bringt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das basische Acetat langsam aus.

Analyse.

0,1457 g Subst.: 0,0444 g Cr_2O_3. — 0,1437 g Subst.: 34,60 ccm $^1/_{20}$ n $S_2O_3Na_2$. — 0,2508 g Substanz: 7,64 ccm $^1/_5$ n NaOH.

	Cr	CH_3COO
Ber.:	21,08 %	35,81 %
Gef.:	20,86 u. 20,90 %	35,96 %

Des Weiteren konstatierte ich, dass dieses Acetat auch aus einer violetten, in der Kälte bereiteten Lösung von einem Mol. frisch gefälltem Chromhydroxyd in zwei Mol. Essigsäure beim Stehen an der Luft sich ausscheidet. Vertrocknet die Lösung, so muss wieder Wasser zugefügt werden. Aber ich erhielt das Salz auf diese Weise nicht rein, sondern mit Chromhydroxyd vermischt. Dieses liess sich nicht daraus entfernen, ich musste mich damit begnügen, seine Identität durch seine charakteristische Kristallform und durch seine Farbe festzustellen.

Was die Eigenschaften betrifft, so bildet dieses basische Acetat ein violettes kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop spitzige vierseitige Doppelpyramiden.

In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, auch in heissem Wasser löst es sich nur schwer, sodass das Wasser kaum schwach violett gefärbt wird. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung unter teilweiser Abscheidung von Chromihydroxyd. In Beziehung auf organische Lösungsmittel fand ich, dass es sich in Phenol löst mit violetter Farbe. Salzsäure löst mit grüner Farbe, wobei sich

Chromichlorid bildet. Das Salz verwittert leicht über Schwefelsäure und zwar verliert es seinen ganzen Wassergehalt ohne Änderung der Farbe.

Wasserbestimmung,

I. 0,3918 g Subst.: 0,1270 g H_2O.

II. 0,3866 g Subst.: 0,1259 g H_2O.

Ber.: 32,80% H_2O.

Gef.: 32,41 u. 32,56% H_2O.

Analyse des verwitterten Salzes:

0,1681 g Subst.: 0,1286 g CO_2.

0,1344 g Subst.: 0,0608 g Cr_2O_3.

$[Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3]$

Ber.: Cr 31,36%; CH_3COO 53,28%.

Gef.: Cr 30,97%; CH_3COO 51,31%.

Ich habe sodann das Molekulargewicht des entwässerten Acetates auf kryoskopischem Wege in Phenol bestimmt und hiebei einen auf die einfache Formel stimmenden Wert erhalten: 0,0925 g Subst. bewirkten in 12,733 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,1500°.

Hiernach Molekulargewicht 363,3.

Berechnet für $(Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3)$ 332,3.

Da das Acetat in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte ich die Funktion der Essigsäurereste nicht feststellen. In Beziehung auf das Wasser kann man schliessen, dass kein Wassermolekül zum Komplex gehört, da sich das Wasser so leicht verflüchtigt.

Da ausserdem das Molekulargewicht das einfache ist, kann man das Salz bis auf Weiteres folgendermassen formulieren:

$$Cr_2(CH_3COO)_3(OH)_3\,9\,H_2O.$$

b) Grünes basisches Acetat.

Dieses wie das beschriebene violette basische Acetat durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnete grüne Acetat bildet sich beim Trocknen des Biacetates der Hexaacetatotrichrombase

$$\left[\begin{matrix} Cr_3(CH_3COO)_6 \\ OH \\ OH_2 \end{matrix}\right](CH_3COO)_2 \cdot H_2O$$

im Luftbad bei 100—110°. Es bleibt beim Lösen des getrockneten Salzes in Wasser zurück und kann beliebig lang mit Wasser behandelt werden, ohne sich zu verändern.

Es bildet ein amorphes, grünes Pulver. Es enthält, wie die Analyse erwies, auf 4 Atome Chrom 9 Essigsäurereste und 2,5 Moleküle Wasser. Es ist also weniger basisch als das beschriebene violette Acetat.

$$Cr_4(CH_3COO)_9(OH)_3 \cdot 2{,}5\,H_2O.$$

Analyse.

0,1415 g Subst.: 0,0507 g Cr_2O_3. — 0,1314 g Subst.: 0,1239 g CO_2.

	Cr	C
Ber.	24,64%	25,54%
Gef.:	24,53%	25,72%

Von den $2^1/_2$ Molekülen Wasser verliert das Salz im Vakuum über Schwefelsäure $1^1/_2$ Moleküle, das entwässerte Salz enthält 1 Molekul Wasser.

Analyse des entwässerten Salzes.

0,1136 g Subst,: 0,1088 g CO_2. — 0,1233 g Subst.: 0,0459 g Cr_2O_3.

$(Cr_4(CH_3COO)_9(OH)_3 \cdot H_2O)$

	Cr	C
Ber.:	25,46%	26,38%
Gef.:	25,49%	26,1 %

Da das Salz in Wasser und gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, kann man über die Funktion der Essigsäurereste nichts aussagen.

Molekulargewichtsbestimmungen des entwässerten Salzes auf kryoskopischem Wege in Phenol ergaben die Werte 300 und 325, berechnet ist 818.

0,0745 g Subst. gelöst in 13,3348 g Phenol bewirkten eine Depression von $0,140^0$ ($M = 300$).

0,0984 g Subst. gelöst in 12,9865 g Phenol bewirkten eine Depression von $0,1750^0$ ($M = 325$).

Experimenteller Teil.

I. Über Ferriacetate und über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salze diente entweder das aus einer Lösung von Eisenhydroxyd in Eisessig zu erhaltende Monoacetat der Base oder das am leichtesten zugängliche Sesquiacetat, welches man aus einer Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat erhält. Einige Salze mit Mineralsäuren kann man auch direkt aus der Lösung von Eisenhydroxyd in Eisessig darstellen.

Zur Identifizierung der Base eignet sich das Chloroplatinat; es scheidet sich aus concentrierten Lösungen eines Salzes der Base auf Zusatz von Natriumchloroplatinat aus.

1. Acetate.

a) Monoacetat.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 1\,H_2O.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur aus stark verdünnter Eisenchloridlösung mit Ammoniak gefälltes, mit kaltem Wasser gewaschenes und nicht zu lange auf-

bewahrtes Ferrihydroxyd (ich verwendete eine Paste, die etwa 10% Eisen enthielt) wird in etwa 95%igem Eisessig (Paste und Eisessig zu etwa gleichen Mengen) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mehrere (4—5) Tage über Schwefelsäure behufs Entwässerung und sodann an einen zugigen Ort gestellt. Hiebei scheidet sich das Salz aus. Es wird über Natronkalk gebracht zur Beseitigung anhängender Essigsäure. Aus Wasser lässt es sich nur unter Zusatz von Eisessig umkristallisieren.

Das Salz ist ziegelrot; unter dem Mikroskop bildet es durchsichtige, dunkelorangerote Blättchen von rhombischem und 6seitigem Umriss. In kaltem Wasser löst es sich langsam, rasch in heissem Wasser. Die wässerige Lösung reagiert sauer. In Eisessig ist es schwerlöslich.

Analyse.

Die Bestimmung der Essigsäure bei den Salzen der Triferribase wurde auf folgende Weise ausgeführt: Die Lösung der Substanz wird in einem 100 ccm Messkolben mit 50 ccm $^1/_5$ n-Natronlauge (nach *Küster* aus Natrium kohlensäurefrei dargestellt) im Überschuss versetzt und bis zur Marke mit kohlensäurefreiem Wasser verdünnt. Die Rücktitration der überschüssigen $^1/_5$ n-Lauge wird nicht in der gesamten Flüssigkeit bei Gegenwart des Eisenhydroxydes vorgenommen, welches den Umschlag des Indikators (Phenolpht.) nur schwer erkennen lässt, sondern nachdem sich dieses abgesetzt hat, in einem abpipettierten Teil der überstehenden Lösung.

0,3322 g Subst.: 0,1194 g Fe_2O_3. — 0,4033 g Subst.: 23,3 ccm $^1/_5$nNaOH.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)+1\,H_2O(632{,}7)$$

Ber.: Fe 26,50%; CH_3COO 65,29%.
Gef.: „ 26,32%; „ 65,26%.

b) Sesquiacetat.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO+$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\OH_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_2+2\,H_2O.$$

Man lässt eine concentrierte Lösung von 1 Mol. Eisenchlorid und 3 Mol. Natriumacetat langsam verdunsten. Man löst z. B. 27,1 g $FeCl_3\cdot 6\,H_2O$ und 40,8 g $CH_3COO\,Na\cdot 3\,H_2O$ in 100 bis 130,0 g Wasser. Nach einiger Zeit findet man die Wandungen des Gefässes bedeckt mit sehr schönen, tief dunkelroten, dicken, gerade abgeschnittenen Prismen von rhombischem oder 6seitigem Umriss. Zuweilen findet man auch grosse Platten desselben Querschnitts aufeinander geschichtet. Da die Lösung, aus der das Salz sich ausscheidet, reich an Chlornatrium ist, ist das Acetat durch etwas Chlornatrium verunreinigt. Dies ist die einfachste Methode, ein sehr schön kristallisiertes Ferriacetat darzustellen. Auch die Ausbeute ist sehr gut.

Analyse.

Wie oben erwähnt, ist das so dargestellte Acetat mit etwas Chlornatrium verunreinigt. Ich habe durch Bestimmung des Chlors und des Natriums bei zwei Darstellungen den Gehalt an Chlornatrium zu rund 2% gefunden.

I. 0,6081 g Substanz lieferten 0,2115 g Fe_2O_3 und 0,0126 g $Na_2SO_4 = 0{,}67\%$ Na.
3576 g Subst. 19,87 ccm $^1/_5$ n. NaOH. — 0,6306 g Subst.: 0,0392 g AgCl = 1,54% Cl.
II. 0,4585 g Subst.: 0,1630 g Fe_2O_3 und 0,0134 g $Na_2SO_4 = 0{,}95\%$ Na.
0,4051 g Subst.: 22,9 ccm $^1/_5$ nNaOH. — 0,3511 g Subst.: 19,73 ccm $^1/_5$ nNaOH. — 0,6256 g Subst.; 0,0285 g AgCl = 1,13% Cl.
III. 0,5659 g Subst.: 0,1982 g Fe_2O_3. — 0,3314 g Subst: 18,45 ccm $^1/_5$ n NaOH.

$$\left[\overline{Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}}\right]CH_3COO +$$

$$\left[\overline{Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\OH_2\\(OH)\end{matrix}}\right](CH_3COO)_2 + 2H_2O(1325{,}4)$$

Berechnet für das Salz mit 2% NaCl

Fe	24,77%
CH_3COO	65,45%

Gefunden:

I.	II.	III.
24.3%	24,9%	24,5%
65,6%	66,7 u. 66,3%	65,7%

Für das reine Salz sind berechnet:
25,28% Fe und 66,79% CH_3COO.

c) Biacetat.

$$\left[\overline{Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\end{matrix}}\right](CH_3COO)_2.$$

Man destilliert entweder von einer in der Hitze gesättigten Lösung des Monoacetates oder des Sesqui-

acetates in Eisessig im Ölbad bei 130—140° die Essigsäure langsam ab, wobei das Biacetat zurückbleibt, oder man verteilt etwa 10 g Monoacetat in 100 g wasserfreiem Eisessig und erhitzt ungefähr 12 Stunden lang in einem langhalsigen Rundkölbchen zum Sieden. Hiebei wird das Monoacetat in Biacetat verwandelt.

Man trocknet die Salze über Natronkalk bis zum Verschwinden des Geruchs nach Essigsäure.

Das Salz bildet ein ziegelrotes Pulver. Unter dem Mikroskop bildet es sehr schöne orangerote rechteckige Täfelchen und Blättchenbruchstücke. In Wasser ist es leicht löslich mit tiefdunkelroter Farbe, in Eisessig schwerlöslich.

Analyse.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 .(656{,}75).$$

I. Salz durch Kochen von Monoacetat mit Eisessig dargestellt.

0,1557 g Subst.: 0,0576 g Fe_2O_3. — 0,2124 g Subst.: 13,09 ccm $^1/_5$-n NaOH.

II. Salz aus einer Lösung von Monoacetat in Eisessig erhalten.

0,3205 g Subst.: 0,1176 g Fe_2O_3. — 0,1905 g Subst.; 11,5 ccm $^1/_5$-n.NaOH.

	Fe	CH_3COO
Ber.	25,52%;	71,89%.
Gef.:	I. 25,87%;	72,75%.
	II. 25,66%;	72,91%.

Aus der Lösung des Biacetates in wenig Wasser (2,0 g in 10 ccm) erhielt ich Monoacetat:

0,4093 g Subst.: 38,28 ccm $^1/_{20}$-n.$S_2O_3Na_2$.
0,7591 g Subst.: 41,02 ccm $^1/_5$-n.NaOH.

Ber. Fe 26,50%; CH_3COO 65,29%,
Gef.: „ 26,1%; „ 63,8%.

2. Chloroplatinat.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\overline{PtCl_6} + 5\,H_2O\,.$$

Man setzt zur concentrierten Lösung eines der Acetate oder direkt zur concentrierten Lösung von 1 Mol. Eisenchlorid und 3 Mol. Natriumacetat oder zur Lösung von 1 Mol. Eisenhydroxyd in mindestens 2 Mol. Eisessig Natriumplatinchlorid.[1]) Nach kurzer Zeit scheidet sich das Salz reichlich aus. Aus einer Lösung von Eisenhydroxyd in überschüssigem Eisessig kann man es auch durch Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure darstellen.

Das Salz bildet ein orangerotes, goldähnlich glänzendes, kristallinisches Pulver; unter dem Mikroskop sehr schöne, 4seitige, zu Büscheln vereinigte Prismen, wie des entsprechende Salz der Trichromibase. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich mit saurer Reaktion.

Analysen.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]{}^1/_2PtCl_6 + 5\,H_2O\,.\ (849{,}57).$$

[1]) Man nimmt auf 6 Atome Fe 1 $^1/_2$ Mol. Natriumplatinchlorid.

a) Aus einer Lösung von Eisenhydroxyd in überschüssigem Eisessig mit Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure erhalten.

0,4626 g Subst.: 0,054 g Pt. — 0,4243 g Subst.: 0,0476 g Pt. — 0,2643 g Subst.: 18,59 ccm $^1/_{20}$ n. $S_2O_3Na_2$. — 0,3587 g Subst.: 12,77 ccm $^1/_5$n NaOH.

b) Aus einer Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat dargestellt mit Natrium-platinchlorid.

I. 0,3475 g Subst.: 0,0407 g Pt. — 0,4519 g Subst.: 0,1277 g Fe_2O_3. — 0,5004 g Subst.: 17,69 ccm $^1/_5$-n. NaOH.

II. 0,2017 g Subst.: 0,0573 g Fe_2O_3. — 0,2434 g Subst.: 0,0279 g Pt. — 0,2658 g Subst.: 9,5 ccm $^1/_5$-n. NaOH.

c) Aus einer Lösung von 1 Mol. Eisenhydroxyd in 2,3 Mol. Essigsäure mit Natriumplatin-chlorid erhalten.

0,2900 g Subst.: 0,0341 g Pt. — 0,2340 g Substanz.: 16,70 ccm $^1/_{20}$ n. $S_2O_3Na_2$. — 0,3035 g Subst.: 10,63 ccm $^1/_5$ n. NaOH.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{1/2}PtCl_6 + 5\,H_2O \quad (849{,}57).$$

Berechnet:

Fe:	19,73 %.
Pt:	11,47 %.
CH_3COO:	41,67 %.

Gefunden:

	a	b		c
		I	II	
Pt.:	11,68 u. 11,22 %;	11,71,	11,47 %;	11,76 %.
CH_3COO:	42,0 %;	41,73,	42,3 %;	41,34 %.
Fe:	19,66 %:	19,76,	19,86 %;	19,93 %.

Analyse.

Das Platin wurde wie beim Chloroplatinat der Cr_3-Base in essigsaurer Lösung mittels Magnesium abgeschieden.[1]) Zur Bestimmung des Eisens wird die schwach salzsaure Lösung mit Chlorkalium gesättigt zur Abscheidung der Platinchloridchlorwasserstoffsäure, worauf im Filtrat das Eisen mit Ammoniak gefällt oder titriert wird. Zur Ermittelung der Essigsäure wird die Lösung des Salzes mit einer bestimmten Menge $^1/_5$ n. Salzsäure[2]) angesäuert, mit Chlorkalium behufs Abscheidung des $PtCl_6$ gesättigt und im Filtrat die Essigsäure wie immer bestimmt.

3. Chlorostannat.

$$\left[\overline{Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}}\right]^{1}/_{2}SnCl_6 + 5\,H_2O\,.$$

Man versetzt die concentrierte essigsaure Lösung eines der Acetate mit einer Lösung von Natriumchlorostannat in Eisessig und stellt an einen zugigen Ort. Die Ausbeute ist gut.

---

[1]) Miolatti, Ztschr. f. anorg. Chem. **22**, 459, 1900.

[2]) Sättigt man die neutrale Lösung des Salzes mit Chlorkalium, so kommt es vor, dass ein Doppelsalz des Chlorkaliums mit Ferrichlorid oder auch ein basisches Ferriacetat mit dem Kaliumplatinchlorid abgeschieden wird.

Das Salz bildet ein ziegelrotes Pulver, unter dem Mikroskop orangefarbige, vierseitige Prismen wie das Chloroplatinat. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich mit saurer Reaktion, schwer in Eisessig.

Analyse.

Das Eisen lässt sich direkt in salzsaurer Lösung jodometrisch bestimmen. Zur Trennung von Zinn und Eisen muss mit einem Gemenge von Soda und Schwefel geschmolzen werden. Die Essigsäure lässt sich ohne Beseitigung des Zinns titrieren.

0,2252 g Subst.: 0,0215 g SnO_2. — 0,2969 g Subst.: 21,78 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0,2457 g Subst.: 9,18 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[\overline{Fe_3}\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\left[\overline{\frac{SnCl_6}{2}}\right]+5H_2O.\ (811{,}64)$$

Ber.: Sn 7,33%; Fe 20,65%; CH_3COO 43,61%.
Gef.: Sn 7,52%; Fe 20,50%; CH_3COO 44,1%.

4. Nitrat.

$$\left[\overline{Fe_3}\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]NO_3+4H_2O.$$

Man löst das Monoacetat in möglichst wenig kaltem Wasser und fügt einen grossen Überschuss von Lithiumnitrat hinzu. Man kristallisiert das erstmals ausgeschiedene Salz unter Zusatz von Lithiumnitrat aus Wasser um.

Orangerotes kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop orangerote, dünne, lange, dachförmig begrenzte Tafeln.

Analyse.

0,1890 g Subst.: 0,0651 g Fe_2O_3. — 0,2262 g Subst.: 0,128 g Nitronnitrat. — 0,2962 g Subst.: 13,14 ccm $^1/_5$nNaOH.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]NO_3 + 4\,H_2O \quad (689{,}87).$$

Ber.: Fe 24,30%; NO_3 9,0%; CH_3COO 51,32%.
Gef.: Fe 24,09%; NO_3 9,35%; CH_3COOO 52,4%.

5. Bichromatacetat.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix}\cdot$$

Man löst 20,0 g Eisenhydroxydpaste (10% Eisen enthaltend) in 30,0 g Eisessig kalt auf, fügt eine Lösung von 5,0 g Chromsäure (anhydr.) in 5 bis 10 g Wasser hinzu und stellt zur Kristallisation über Schwefelsäure.

Das Salz bildet dunkelgranatrote, 4seitige Prismen mit Domen.

Analyse.

0,2921 g Subst.: 0,0866 g Fe_2O_3. — 0,2921 g Subst.: 19,85 ccm $^1/_{10}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,3024 g Subst.: 12,61 ccm $^1/_5$-nNaOH.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cr_2O_7\\CH_3COO\end{matrix}\cdot \quad (832{,}86).$$

Ber.: Cr 12,78%; Fe 20,57%; CH_3COO 50,69%.
Gef.: Cr 11,80%; Fe 20,74%; CH_3COO 49,21%.

Der Wert für Chrom ist etwas zu niedrig, der für Eisen etwas zu hoch. Dies rührt vermutlich von einer kleinen Beimengung eines chromsäureärmeren

Salzes der Base her. Diese Basen bilden nämlich mehrere Chromate, z. B. existieren von der Cr_6-Base 4 Chromate[1]) und es ist schwer, die einzelnen ohne Beimengung der benachbarten darzustellen.

6. Chloridacetat.

$$2\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl+\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\OH_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_2+14H_2O.$$

Dieses Salz erhält man, wenn man das Sesquiacetat mittels Lithiumchlorid in das Chlorid überzuführen sucht. Ich benützte einen grossen Überschuss an Lithiumchlorid.

Es bildet orangerote, gerade abgeschnittene vierseitige Prismen von rhombischem Querschnitt.

Analyse.

0,3712 g Subst.: 0,1262 g Fe_2O_3 = 23,78 % Fe.
0,4366 g Subst.: 20,34 ccm $^1/_5$n.NaOH = 54,99 % CH_3COO.
0,5457 g Subst.; 0,074 g AgCl = 3,362 % Cl.

$$2\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl+\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\OH_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_2+14H_2O\ (2108{,}93).$$

Ber.: Fe 23,83 %; CH_3COO 55,97 %; Cl 3,36 %.
Gef.: Fe 23,78 %; CH_3COO 54,99 %; Cl 3,362 %.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3004, 1909.

Nachweis, dass das von *E. Mayer* dargestellte Ferriacetat im wesentlichen das Monoacetat der Triferribase vorstellt.

Um genau die von *Mayer* angegebenen Concentrationsverhältnisse innezuhalten, löste ich 42,7 g Ferrihydroxydpaste (mit 19,44% Fe) in 28 g Eisessig von 96% unter Zusatz von so viel Wasser, dass das Gesamtgewicht 100 g betrug. Diese Lösung wurde, wie *Mayer* vorschreibt, im Vakuum über Schwefelsäure in einen Raum von 0° gestellt. Sie lieferte im Laufe einer Woche eine ziemlich reichliche Kristallisation eines ziegelroten, klein kristallinischen Salzes, das unter dem Mikroskop sechsseitige Täfelchen bildete. Eine concentrierte Lösung gab mit Natriumplatinchlorid sogleich das Chloroplatinat der Hexaacetatobase. Das Salz war also ein Acetat dieser Base. Die Analyse zeigte, dass es im wesentlichen das Monoacetat der Base war, aber bereits eine geringe Menge eines basischen Salzes beigemischt enthielt, da etwas zuviel Eisen und zu wenig Essigsäure gefunden wurde.

Analyse.

0,3530 g Subst.: 33,79 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0.3515 g Subst.: 33,64 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,3064 g Subst.: 16,55 ccm $^1/_5$nNaOH.

$$\left[\overline{Fe_3}\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] CH_3COO + 1\,H_2O \quad (632{,}7).$$

Ber.: Fe 26,50%; CH_3COO 65,29%.
Gef.: Fe 26,73%; CH_3COO 63,8%.
26,73%.

Bei einem zweiten Versuch, das *Mayer*'sche Acetat zu erhalten, löste ich eine wasserärmere Paste in Eisessig und fügte auch nachher kein Wasser mehr hinzu. Ich erhielt so eine viel wasserärmere Ferriacetatlösung als *Mayer* angibt. Ich löste 28,8 g Ferrihydroxydpaste mit 28,8% Fe in 28 g 96%igem Eisessig und stellte die Lösung wie oben im Vakuum in einen Raum von 0°. Das nach 2 Tagen ausgeschiedene Salz war wie das erste ein ziegelrotes, kristallinisches Pulver (unter dem Mikroskop sechsseitige Täfelchen). Es gab gleichfalls mit Natriumplatinchlorid das Chloroplatinat der Triferribase. Die Analyse lieferte für Eisen und Essigsäure etwas niedrigere Werte, als ich früher bei dem Monoacetat der Triferribase gefunden habe. — Das Verhältnis von beiden war aber wie 3 : 6,9. Hiernach ist kein Zweifel, dass das Salz wiederum im wesentlichen das Monoacetat war, vermutlich mit etwas Feuchtigkeit.

Analyse.

0,3549 g Subst: 32,67 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$.=25,7% Fe.

— 0,6304 g Subst.: 33,31 ccm $^1/_5$n.NaOH = 62,4% CH_3COO,

wonach sich Fe : CH_3COO = 3 : 6,9 verhält.

Bei einem dritten Versuch nach *Mayer* löste ich 48,6 g Ferrihydroxydpaste mit 17,0 % Fe in 28 g 96%igem Eisessig, stellte aber bei etwa + 5° ins Vakuum. Ich erhielt ein kristallinisches Pulver von ziegelroter Farbe, welches das Chloroplatinat der Triferribase lieferte und bei der Analyse sich als ein Gemenge des Mono- und Biacetats derselben erwies.

Analyse.

0,3850 g Subst: 34,66 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$ = 25,14 % Fe. 0,3015 g Subst.: 0,1086 g Fe_2O_3 = 25,20 % Fe. — 0,6133 g Subst,: 33,92 ccm $^1{}_5$n.NaOH = 65,3 % CH_3COO. — 0,3278 g Sbst.: 18,37 ccm $^1/_5$n.NaOH = 66,1 % CH_3COO. Hiernach verhält sich Fe : CH_3COO wie 3 : 7,3 bezw. 3 : 7,46.

Versuche, ein tertiäres Acetat nach *W. Herz* darzustellen.

Herz erhielt, wie auf S. 31 erwähnt, sein tertiäres Acetat beim Abdampfen einer Lösung von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Essigsäure auf dem Wasserbad, er beschreibt es als glasige, rote, amorphe Masse. Angaben über die verwendeten Mengen Ferrihydroxyd und Essigsäure macht er keine. Bei einem 1. Versuch löste ich Ferrihydroxydpaste in der für tertiäres Acetat berechneten Menge Essigsäure. Beim Verdampfen dieser Lösung auf dem Wasserbad erhielt ich einen nicht rein kristallinischen Rückstand, welcher 37,5 % Fe enthielt.

0,2279 g Sbst. verbrauchten 30,59 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$ = 37,5 % Fe. Da für das tertiäre Ferriacetat nur 23,97 % Fe berechnet sind, lag hier schon ein sehr basisches Salz vor. Das Acetat löste sich nur ganz unvollständig in Wasser.

Bei einem 2. Versuch löste ich 20 g Ferrihydroxydpaste (mit 10 % Fe) in 300 ccm Eisessig und verdampfte diese Lösung auf dem Wasserbad. Das so erhaltene Salz war kristallisiert (unter dem Mikroskop rechteckige Täfelchen) und völlig wasserlöslich; es gab mit Natriumplatinchlorid das Chloroplatinat der Triferri-

base. Bei der Analyse erwies es sich als ein Gemenge von Bi- und Triacetat. Ich trocknete sämtliche Acetate so lange über Natronkalk, bis der Geruch nach Essigsäure völlig verschwunden war.
0,6010 g Subst.: 53,39 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$ = 24,81 % Fe.
0,3073 g Sbst.: 19,23 ccm $^1/_5$nNaOH = 73,8 % CH_3COO.

Hiernach verhält sich Fe : CH_3COO wie 3 : 8,4.
0,4969 g Subst.: 0,1737 g Fe_2O_3 = 24,75 % Fe. —
0,2987 g Subst.: 18,78 ccm $^1/_5$n.NaOH = 74,2 % CH_3COO
(Fe : CH_3COO = 3 : 8,5).

Zwei weitere Darstellungen auf dieselbe Weise lieferten das nämliche Resultat:
0,2119 g Subst.: 0,0755 g Fe_2O_3 = 24,9 % Fe. —
0,4730 g Subst.: 42,46 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$ = 25,07 % Fe,

Ich löste sodann bei einem 3. Versuch 5 g des Monoacetates der Triferribase in 5 g Wasser, fügte 300 ccm Eisessig hinzu und verdampfte auf dem Wasserbad. Das erhaltene kristallisierte Salz erwies sich im wesentlichen als Biacetat.

0,3060 g Subst.: 0,110 g Fe_2O_3 = 25,14 % Fe. —
0,3164 g Subst.: 19,43 ccm $^1/_5$nNaOH = 72,5 % CH_3COO.
(Fe : CH_3COO wie 3 : 8,2).

Als ich 4. 1,5 g Biacetat in 4 g Wasser löste, 300 ccm Eisessig hinzufügte und auf dem Wasserbad verdampfte, hinterblieb das Biacetat der Triferribase.

0,1990 g Subst.: 18,30 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. —
0,1898 g Subst.: 11,66 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[Fe_3\overset{OH}{(CH_3COO)_6}\right](CH_3COO)_2 \quad (656.75).$$

Ber.: Fe 25,52 %; CH_3COO 71,89 %;
Gef.: Fe 25,68 %; CH_3COO 72,5 %.

5. gab eine Lösung von 3 g Monoacetat in 5 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig bei raschem Eindampfen einen Rückstand, der ein Gemenge von viel Biacetat mit wenig Triacetat vorstellte.

0,3657 g Subst.: 0,1282 g Fe_2O_3 = 24,52% Fe. — 0,2141 g Subst.: 12,9 ccm $^1/_5$n.NaOH = 71,1% CH_3COO.

(Fe: CH_3COO wie 3 : 8,2).

Versuch, das tertiäre Acetat der Triferribase bei möglichstem Ausschluss von Wasser darzustellen.

Ich fügte zu einer in der Hitze gesättigten und wieder erkalteten Lösung von Biacetat[1]) in wasserfreiem Eisessig *„Kahlbaum“* (etwa 1 g Biacetat in 150 g Lösung) solange absolut wasserfreien Äther[2]), als eine Fällung entstand, wozu ziemlich viel Äther erforderlich war. Das sich ausscheidende, sehr feine, hell ziegelrote Pulver wurde mit wasserfreiem Benzol gewaschen, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse zeigte es sich, dass dieses Acetat vorwiegend Biacetat war und zwar enthielt es noch etwas weniger Essigsäure, als für dieses Salz berechnet ist.

0,2196 g Subst.: 0,0781 g Fe_2O_3 = 24,88% Fe. — 0,1373 g Subst.: 0,0488 g Fe_2O_3 = 24,87% Fe. — 0,1583 g Subst.: 9,21 ccm $^1/_5$nNaOH = 68,7% CH_3COO.

(Fe: CH_3COO wie 3 : 7,8).

---

[1]) Darstellung siehe oben S. 69 u. 70.

[2]) Auf diese Weise erhielten *Weinland* und *Dinkelacker* das Triacetat der Hexaacetatotrichrombase.

Zusammensetzung basischer Fällungen aus dem Mono- und Biacetat der Triferribase.

Bei der ersten Reihe änderte ich die Menge des Wassers, bei der zweiten diejenige des Natriumacetates. Ich löste bei den Versuchen das Ferri- und Natriumacetat in der angegebenen Menge Wasser (siehe die folgende Tabelle), erhitzte einmal zum Sieden, filtrierte den entstandenen Niederschlag noch heiss ab und wusch ihn einmal mit etwa 20 ccm heissem Wasser. Sodann wurde er auf Ton gestrichen und einen halben Tag über Schwefelsäure getrocknet.

Tabelle.

	Ferriacetat in g	Natriumacetat in g	Wasser in ccm	Analyse. Fe %	CH_3COO %	Fe: CH_3COO
1.	1,5	2,0	100	52,7	19,4	3 : 1,04
2.*	1,5	2,0	300	53,5	16,9	3 : 0,89
3.*	1,5	2,0	1500	53,2	16,4	3 : 0,88
4.	1,5	3,0	300	50,6	20,3	3 : 1,14
5.	1,5	9,0	300	54,7	22,55	3 : 1,17

Bei den mit einem Sternchen bezeichneten Versuchen wurde Biacetat verwendet, bei den anderen Monoacetat. Die analytischen Befunde, die den in der Tabelle angegebenen Proc. Fe und CH_3COO zugrunde liegen, sind folgende:

1. 0,1678 g Subst.: 0,1265 g Fe_2O_3. — 0,2628 g Subst.: 4,32 ccm $^1/_5$n.NaOH.

2. 0,3266 g Subst.: 62,56 ccm $^1/_{20}$ n. $S_2O_3Na_2$. — 0,2808 g Subst.: 4,01 ccm $^1/_5$n.NaOH.
3. 0,1831 g Subst.: 34,87 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,2562 g Subst.: 3,56 ccm $^1/_5$n.NaOH.
4. 0,1242 g Subst.: 22,51 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,2087 g Subst.: 3,6 ccm $^1/_5$n.NaOH.
5. 0,1955 g Subst.: 0,1529 g Fe_2O_3. — 0,1801 g Subst.: 3,44 ccm $^1/_5$n.NaOH.

II. Über Salze einer Hexaacetatodichromiferri- und einer Hexaacetatochromidiferribase.

A. Salze der Dichromiferribase.

I. Chloroplatinat.

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_2^{1}PtCl_6 + 5H_2O.$$

Man vermischt die beiden Hydroxyde [1]) in Pastenform in berechneter Menge sorgfältig und löst in Eisessig (etwa soviel als das Gewicht der Paste [2]) beträgt) unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Lösung wird filtriert und mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt. Die Abscheidung des Chlorplatinates beginnt sogleich.

---

[1]) $Cr(OH)_3$ wie $Fe(OH)_3$ aus verdünnter Lösung des grünen Chromchloridhydrates bei gew. Temp. mit Ammoniak gefällt, kalt ausgewaschen und nicht lange aufbewahrt.

[2]) Die Pasten enthielten bei meinen Versuchen je etwa 10% Eisen bezw. Chrom.

Rotviolettes Pulver, unter dem Mikroskop schmutzig rotviolette, vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen wie die anderen Chloroplatinate. In Wasser ist es wenig löslich; die Lösung reagiert sauer. In Eisessig ist es schwer löslich; dieser wird eben noch schwach rotviolett gefärbt.

Analyse.

Zur Bestimmung des Eisens wird die Platinchloridchlorwasserstoffsäure durch Sättigung der wässerigen schwach salzsauren Lösung mit Chlorkalium abgeschieden, das Filtrat zur Zerstörung der Base mit Natronlauge erhitzt, hierauf salzsauer gemacht, Jodkalium hinzugefügt u. s. w. Chrom und Eisen zusammen werden in einer neuen Portion, nach Beseitigung des $PtCl_6$ durch Chlorkalium, in salzsaurer Lösung mit Ammoniak gefällt. Die Essigsäure wird wie beim Chloroplatinat der Triferribase, aber unter Oxydation des Chroms mit Wasserstoffsuperoxyd[1]) bestimmt. Das Platin wird wie bei dem Chloroplatinat der Fe_3-Base bestimmt.

Analyse.

0,4091 g Subst.: 0,0460 g Pt. — 0,4707 g Subst.: 0,0532 g Pt. — 0,6355 g Subst.: 15,38 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0,4198 g Subst.: 0,1186 g $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$. — 0,6360 g Subst.: 21,98 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[Cr_2Fe\overset{(OH)_2}{(CH_3COO)_6}\right]^1/_2PtCl_6 + 5H_2O \quad (842{,}05).$$

[1]) Ber. deutsch. Chem. Ges. **42**, 3005, 1909.

Ber.: Pt 11,57%; Cr 12,38%; Fe 6,63%; CH_3COO 42,0%.
Gef.: Pt 11,24 u. 11,32%; Cr 12,73%; Fe 6,76%; CH_3COO 40,8%.

2. Chlorostannat.

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_{1/2}SnCl_6 + 5H_2O.$$

Man fügt zur concentrierten essigsauren Lösung der Base (s. o. beim Platinsalz) eine Lösung von Natriumchlorostannat in Eisessig oder eine solche von Zinntetrachlorid in Salzsäure und Eisessig. Das Salz scheidet sich rasch und ziemlich reichlich aus. Wendet man die Zinnchloridchlorwasserstoffsäure an, so muss das ausgeschiedene Salz bald von der Mutterlauge getrennt werden.

Rotviolettes Pulver, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte, vierseitige Prismen (wie das Chloroplatinat). Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit tief rotvioletter Farbe und saurer Reaction.

Analyse.

Das Eisen lässt sich nach Zerstörung der Base durch Erwärmen mit Natronlauge direkt jodometrisch in salzsaurer Lösung bestimmen. Zur Ermittelung des Chroms muss mit einem Gemenge von Natriumnitrat und Soda in einem Nickeltiegel geschmolzen werden; der wässerige Auszug der Schmelze enthält das gesamte Chrom als Chromat. Zur Bestimmung des Zinns muss mit Soda und Schwefel geschmolzen werden, wie beim Chlorostannat der Triferribase

(S. 73). Die Essigsäure lässt sich ohne Beseitigung des Zinns, aber unter Oxydation des Chroms mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung bestimmen, indem man im übrigen wie beim Monoacetat der Fe_3-base verfährt.

0,6752 g Subst.: 0,0650 g SnO_2. — 0,4052 g Subst.: 0,0404 g SnO_2. — 0,2154 g Subst.: 5,48 ccm $^1/_{20}$n. $S_2O_3Na_2$. — 0,4033 g Subst.: 9,39 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,3912 g Subst.: 0,0750 g Cr_2O_3. — 0,6180 g Subst.: 23,04 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^1/_2SnCl_6 + 5H_2O\ (804{,}15).$$

Ber.: Sn 7,40%; Cr 12,96%; Fe 6,95%; CH_3COO 44,03%.

Gef.: Sn 7,58, 7,85%; Cr 13,12%; Fe 7,1%; CH_3COO 44,02%.

3. Chlorid.

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 6H_2O$$

Man verdampft die wie beim Chloroplatinat erhaltene Lösung der Base in Eisessig auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz, nimmt mit wenig Wasser auf und fügt überschüssiges Lithiumchlorid hinzu. Das erstmals erhaltene Salz enthält, wenn nicht genug Lithiumchlorid vorhanden war, zu wenig Chlor. Es ist ein Gemenge oder eine Verbindung des Chlorides der Base mit einem Acetat derselben, wie ich ein solches auch früher bei der Fe_3-Base (S. 76) beobachtet habe. Man muss es dann unter Zusatz von Lithiumchlorid einmal aus Wasser umkristallisieren.

Dunkelviolettschwarze, kurze, dicke Säulchen von rhombischem Querschnitt. Das Pulver ist violett, ebenso erscheinen Bruchstücke unter dem Mikroskop. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich mit dunkel violettroter Farbe, auch in Eisessig. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer.

Analyse.

Chrom und Eisen werden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt.

0,1928 g Subst.: 0,0420 g Cr_2O_3. — 0,3479 g Subst.: 9,85 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0,5632 g Subst.: 16,01 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0,2232 g Subst.: 0,0464 g AgCl. — 0,1785 g Subst.: 7,50 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 6H_2O. \quad (691{,}8).$$

Ber.: Cr 15,07%; Fe 8,08%; Cl 5,1%; CH_3COO 51,1%.

Gef.: Cr 14,91%; Fe 7,91 u. 7,94%; Cl 5,14%; CH_3COO 49,5%.

4. Chromat.

$$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\\OH_2\end{matrix}\right]CrO_4 + 4H_2O.$$

Man fügt zu der, wie beim Chlorid beschrieben, erhaltenen schwach-essigsauren Lösung der Base die berechnete Menge Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Das erstmals auskristallisierte Salz enthielt etwas zu viel Chromsäure; ich habe es daher

durch Zusatz der berechneten Menge Bleiacetat in wässeriger Lösung von der überschüssigen Chromsäure befreit. Das Salz enthält im Gegensatz zu den auf dieselbe Weise dargestellten Chromaten der Cr_3-Base[1]) im Anion keine Essigsäure.

Grosse schwarze Quader; Bruchstücke erscheinen unter dem Mikroskop durchsichtig braunschwarz. In Wasser ist es leicht löslich; auch in Essigsäure ist es löslich.

Analyse.

Zur Bestimmung des Eisens wird das dreiwertige Chrom in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert; das ausgeschiedene Ferrihydroxyd wird abfiltriert, sorgfältig gewaschen, in Salzsäure gelöst, und in dieser Lösung das Eisen jodometrisch bestimmt. Die Chromsäure allein wird nach Zerstörung der Base[2]) mit Natronlauge in schwefelsaurer Lösung mittels Ferrosulfat und Permanganat bestimmt. Eisen und Chromsäure zusammen lassen sich auch jodometrisch bestimmen; zu diesem Zweck muss die Base durch Kochen mit Natronlauge (frei von Nitrit und Nitrat!) zuerst zerstört werden. Das dreiwertige Chrom erfährt man indirekt, indem man die Chromsäure mit schwefeliger Säure reduziert und sodann nach Wiederoxydation des Eisens mit Salpetersäure, Eisen und Chrom mit Ammoniak fällt. Essigsäure wie beim Chlorid.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3004, 1909.

[2]) Durch Kochen mit Natronlauge wird die Farbe der Base zerstört, welche sonst die Rosafärbung der MnO_4K nicht erkennen lässt.

0,2372 g Substanz : 6,30 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. —0,3306 g Subst. lieferten bei der Titration mit Ferrosulfat[1]) und Permanganat (1 : 1000) 0,0105 g O.—0,2071 g Sbst. : 0,0830 g Cr_2O_3 (Gesamtchrom) $+Fe_2O_3$.. — 0,2303 g Subst. : 9,5 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[\begin{matrix} Cr_2Fe^{6}(CH_3COO) \\ OH \\ OH_2 \end{matrix}\right] CrO_4 + 4H_2O \quad (737{,}41).$$

Ber: Cr (3wertig) 14,14%; Fe 7,57%;
Cr (6wertig) 7,06%, CH_3COO 48,0%.
Gef.: Cr (3wertig) 13,59%; Fe 7,42%;
Cr (6wertig) 6,89%; CH_3COO 48,7%.

B. Salze der Chromidiferribase.

I. Monoacetat.

$$\left[CrFe_2(CH_3COO)_6 \atop (OH)_2\right] CH_3COO + 1H_2O\,.$$

Die concentrierte essigsaure Lösung der Base, erhalten wie beim Chloroplatinat der Cr_2Fe-Base, S. 83 beschrieben, unter Verwendung von 2 Mol. Eisenhydroxyd und 1 Mol. Chromhydroxyd, wird bei ca. + 20 bis 30° mit gleichviel Wasser vermischt. Hiebei scheidet sich das Salz sogleich ab.

Braunrotes Pulver von der Farbe des Eisenoxydes. Unter dem Mikroskop erscheint es in Form von braunroten Blättchen von rhombischem Umriss. In Wasser ist es wenig löslich mit saurer Reaktion, dagegen löst es sich leicht in verdünnter Essigsäure.

[1]) 50,0 g $FeSO_4 + 7H_2O$ unter Zusatz von 100,0 g conc. Schwefelsäure zu 1000 ccm gelöst.

Analyse.

0,2744 g Subst.: 0,0355 g Cr_2O_3. — 0,378 g Subst.: 23,58 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0,5049 g Subst.: 27,82 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[\overline{CrFe_2}\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 1\,H_2O \quad (628{,}92).$$

Ber.: Cr 8,29%; Fe 17,76%; CH_3COO 65,68%.
Gef.: Cr 8,36%; Fe 17,43%; CH_3COO 65,04%.

2. Chloroplatinat.

$$\left[\overline{CrFe_2}\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]{}^1/_2PtCl_6 + 5\,H_2O\,.$$

Man fügt zur concentrierten essigsauren Lösung der Base (siehe beim Monoacetat) Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Das Salz scheidet sich rasch ab.

Hellbraunrotes, kristallinisches Pulver; unter dem Mikroskop beobachtet man die Kristallform der anderen Chloroplatinate.

Analyse.

0,4124 g Substanz: 0,0490 g Pt. — 0,4186 g Subst.: 20,05 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,5950 g Substanz: 26,63 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0,2150 g Substanz: 0,0650 g Cr_2O_3 + Fe_2O_3. — 0,5630 g Subst.: 20,32 ccm $^1/_5$nNaOH.

$$\left[\overline{CrFe_2}\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]{}^1/_2PtCl_6 + 5\,H_2O \quad (845{,}81).$$

Ber.: Pt 11,52%; Cr 6,16%; Fe 13,21%; CH_3COO 41,86%.
Gef.: Pt 11,88%; Cr 6,0%; Fe 13,4 und 13,45%; CH_3COO 42,36%.

3. Chlorid.

$$\left[CrFe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 8H_2O.$$

Man löst das Monoacetat in wenig starkverdünnter Essigsäure und fügt Lithiumchlorid im Überschuss hinzu.

Das Salz bildet schwarze, kurze Prismen von rhombischem Querschnitt. Das Pulver ist rotbraun, durchsichtige Bruchstücke sind unter dem Mikroskop tief rotbraun.

Analyse.

0,1975 g Subst.: 0,0227 g Cr_2O_3. — 0,4234 g Subst.; 22,31 ccm $^1/_{20}$n. $S_2O_3Na_2$. — 0,4024 g Subst.: 0,0763 g AgCl. — 0,3031 g Subst.: 12,87 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[CrFe_2\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 8H_2O \ (731{,}54).$$

Ber.: Cr 7,12%; Fe 15,28%; Cl 4,85%; CH_3COO 48,4%.

Gef.: Cr 7,8%; Fe 14,72%; Cl 4,69%; CH_3COO 50,1%.

III. Über Salze einer Hexaacetatotripyridintrichrombase.

1. Acetate.

Das als Ausgangsmaterial für die anderen Salze dienende Acetat oder Acetatgemenge der Base stellt man folgendermassen am raschesten dar: Man löst 20 g Biacetat der Hexaacetatotrichrombase[1]) in 35,0 g

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3009, 1909.

Wasser und fügt 13,5 g Pyridin (auf 1 Mol. Biacetat 6 Mol. Pyridin) hinzu. Die klare tiefgrüne Flüssigkeit wird etwa 10 Minuten in einem offenen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Acetat der Tripyridinbase in reichlicher Menge in graugrünen, aus feinsten mikroskopischen Nädelchen bestehenden Massen aus. Das Salz wird abgesaugt und auf Ton gestrichen. Die ablaufende Mutterlauge ist tief violett gefärbt und liefert beim Stehen an der Luft oder über Natronkalk noch eine weitere Kristallisation des Acetates. Schliesslich liefert die Mutterlauge das im allgemeinen Teil S. 44 erwähnte, violette pyridinfreie basische Chromiacetat der Formel:

$$\left[Cr_2\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right] + 9H_2O.$$

Die Ausbeute an Acetat der Tripyridinbase beträgt 12—15 g.

Lässt man die mit Pyridin versetzte Lösung des Biacetates bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefässe stehen, so bildet sich die Tripyridinbase gleichfalls, nur langsamer und das Acetat derselben (oder Acetatgemenge) scheidet sich allmählich aus (im Laufe von mehreren Tagen). In diesem Falle ist die Mutterlauge weniger tief violett gefärbt.

Nimmt man statt 6 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Biacetat nur 3 oder 4, so erhält man gleichfalls Acetate der Tripyridinbase, jedoch in geringerer Ausbeute, ebenso wenn man mehr als 6 Mol. Pyridin verwendet. In diesem letzteren Falle ist die Mutterlauge tief dunkelviolett gefärbt.

Im obigen habe ich beschrieben, wie Pyridin auf die concentrierte wässerige Lösung des Biacetates der Hexaacetatotrichromibase einwirkt. Dieses Salz löst sich aber auch in Pyridin allein. Lässt man diese Lösung (1 Mol. Biacetat in etwa 15 Mol. Pyridin) an der Luft an einem zugigen Orte stehen, so verdunstet das Pyridin und allmählich scheidet sich ein Acetat der Tripyridinbase aus. Dieses ist aber durch Pyridinacetat und ausserdem durch einen grünen, in Wasser schwerlöslichen Körper verunreinigt, dessen Untersuchung noch aussteht. Die Mutterlauge ist in diesem Falle grün und nicht violett. Das auf kaltem oder heissem Weg erhaltene Rohacetat der Tripyridinbase ist durch Pyridinacetat verunreinigt. Befreit man es hiervon durch Umfällen mit Natriumacetat (s. u. das Verfahren), so erhält man ein Acetat, das ein Gemenge von Biacetat und Monoacetat vorstellt. Hieraus kann man schliessen, dass das Rohacetat ebenfalls aus einem Gemenge dieser beiden Acetate besteht. Fällt man dagegen mit Natriumacetat unter Zusatz von Essigsäure um, so kann man je nach der Menge der Essigsäure ein tertiäres Acetat oder ein Gemenge von diesem mit Biacetat oder wohl auch Biacetat allein bekommen. Ich habe mich damit begnügt, ein reines tertiäres Acetat zu isolieren. Für die Benützung der Acetate zur Darstellung der anderen Salze kommt es nicht darauf an, ob man ein Acetat allein, oder ein Gemenge der verschiedenen Acetate verwendet.

Will man von einem der Acetate oder einem anderen leichter löslichen Salze nachweisen, dass es ein solches der Tripyridinbase ist, so eignet sich hiezu

am besten seine Überführung in das wasserfreie Jodid (s. u. beim Jodid S. 96 die Art seiner Fällung). Zum qualitativen Nachweis können auch die oben S. 47 erwähnten schwerlöslichen Salze dienen, z. B. das Nitrat.

A. Acetate, in der Hitze mit 6 Mol. Pyridin in wässeriger Lösung dargestellt.

Durch Umfällen des wie oben beschrieben bereiteten Rohacetates durch Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Essigsäure erhielt ich die folgenden Acetate.

a) Umfällung mit Natriumacetat allein.

Ich löste 15 g Rohacetat in etwa 300 ccm Wasser und fügte 20 g Natriumacetat in concentrierter Lösung hinzu. Hat nach einiger Zeit die Abscheidung des Salzes nicht stattgefunden, so muss noch mehr Natriumacetat zugesetzt werden.

Sämtliche Acetate bilden graugrüne Pulver, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Sie sind in Wasser leicht löslich.

Analyse.

Ich habe dieses und die folgenden Salze in lufttrockenem Zustand analysiert:

0,2910 g Subst, verbrauchten: 47,53 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$[1]) = 14,2% Cr.

[1]) Siehe diese Bestimmungsmethode des Chroms unten beim Jodid S. 97.

0,3516 g Subst. lieferten: 0,0724 g Cr_2O_3 = 14,1% Cr.
0,1680 g Subst. „ 0,1998 g CO_2 = 32,44% C.

Hienach verhält sich Cr : C wie 3 : 30.

Daraus ergibt sich, dass das so gefällte Salz aus einem Gemenge von Mono- und Biacetat besteht, denn im Monoacetat verhält sich Cr : C wie 3 : 29,
„ Biacetat „ „ Cr : C „ 3 : 31.

b) Umfällung mit Natriumacetat unter Zusatz von verdünnter Essigsäure.

Ich löste 15 g Rohacetat in etwa 300 ccm Wasser, fügte 100 ccm 15% Essigsäure hinzu und sodann eine Lösung von 20 g Natriumacetat in wenig Wasser. Sollte keine Abscheidung stattfinden, so setzt man noch eine weitere Menge Natriumacetat hinzu.

Analyse.

0,3194 g Subst.: 51,86 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$ = 14,1% Cr.
0,1554 g Subst.: 0,2021 g CO_2 = 35,47% C.
0,1421 g Subst.: 5,0 ccm N (15° u. 716 mm) = 3,93% N.
Hienach verhalten sich Cr : C : N wie 3,0 : 32,8 : 3,1.

Daraus ergibt sich, dass dieses Salz ein Gemenge von viel Triacetat mit wenig Biacetat vorstellt, denn
im Biacetat verhält sich Cr : C wie 3 : 31.
im Triacetat „ „ Cr : C „ 3 : 33.

c) Triacetat.

Man löst wiederum 15 g Rohacetat in 300 ccm Wasser und setzt 50 g Eisessig, sowie 20 g Natriumacetat in concentrierter Lösung hinzu.

Analyse.

0,3087 g Subst.: 0,0636 g Cr_2O_3. — 0,1749 g Subst: 0,2339 g CO_2 u. 0,0839 g H_2O. — 0,1393 g Subst.: 4,8 ccm N (15° u. 716 mm).

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3\,Py\\ (OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_3 + 7\,H_2O \quad (1086{,}9).$$

Ber.: Cr 14,38%; C 36,43%; N 3,86%; H 5,56%.
Gef.: Cr 14,1%; C 36,47%; N 3,85%; H 5,37%.

B. Acetat, bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Mol. Pyridin in wässeriger Lösung dargestellt.

Ich habe es durch Überführung in das Jodid identifiziert.

0,2436 g Subst. lieferten 0,0640 g AgJ = 14,2% J.
0,1908 g Subst. verbrauchten 37,83 ccm $^1/_{20}nS_2O_3Na_2$ = 17,21% Cr.
Berechnet sind für das Jodid: 13,97% J u. 17,21% Cr.

2. Jodid.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3\,Py\\ (OH)_2\end{matrix}\right]J.$$

Man löst 10 g Rohacetat in 4 Liter Wasser und fügt eine Lösung von etwa 20 g Jodkalium hinzu. Das Salz scheidet sich nach kurzer Zeit aus und sitzt als schweres Pulver zu Boden. Man saugt es ab und wäscht es einigemale mit wenig Wasser aus. Es bildet ein graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop hell blassgrüne, fast farblose, gerade abgeschnittene Prismen.

Analyse.

Ich habe bei diesem Salze die Essigsäure nach der Methode bestimmt, die früher bei den Salzen der Hexaacetatotrichromibase[1]) angewendet wurde[2]). Sie ist aber bei den schwer löslichen Salzen der Tripyridinbase nicht gerade bequem, ich habe daher bei allen anderen Salzen den Gesamtkohlenstoff (von der Essigsäure und dem Pyridin) durch eine Verbrennung ermittelt.

Zur Bestimmung des Chroms löste ich die Substanz in etwa 100 ccm warmem Wasser, fügte 20 ccm 20%ige Natronlauge und 20 ccm 2%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und liess bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Oxydation des Chroms (reine Gelbfärbung der Flüssigkeit) stehen. Hierauf wird bis zu völliger Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds erhitzt, nach dem Erkalten Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt und mit Natriumthiosulfat das ausgeschiedene Jod titriert.

Den Pyridingehalt der Salze habe ich meistens durch Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas festgestellt, beim Jodid habe ich ihn ausserdem auf folgende Weise ermittelt: Man destilliert aus der wie bei der Bestimmung des Chroms angegeben zu erhaltenden Lösung des Salzes, welche das Chrom als Chromat enthält, durch Kochen das Pyridin in überschüssige verdünnte Salzsäure. Diese salzsaure Lösung wird nach Zusatz von überschüssiger Platinchlorid-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3005, 1909.

[2]) Die Gegenwart des Pyridins stört hiebei nicht, da es den Umschlag des Phenolphtaleins nicht beeinflusst.

chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und das ausgeschiedene Pyridinchloroplatinat nach einiger Zeit auf einem Goochtiegel abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Zur Bestimmung des Jods wird das Salz in mindestens 200 ccm heissem Wasser gelöst, Silbernitrat hinzugefügt und Salpetersäure etc.

0,4025 g Subst.: 80,24 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,3266 g Subst.: 65,71 ccm $^1/_{20}$n$S_2O_3Na_2$. — 0,4200 g Subst.: 0,1093 g AgJ. — 0,4025 g Subst.: 13,42 ccm $^1/_5$n.NaOH. — 0,1243 g Subst.: 0,1634 g CO_2 und 0,0462 g H_2O. — 0,1310 g Subst.: 5,5 ccm N (16,5° u. 715 mm). — 0,4945 g Subst.: 0,4445 g $PtCl_6H_2 \cdot 2C_5H_5N$.

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 & \\ Cr_3 & 3Py & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right] J \cdot \quad (908{,}5).$$

Ber.: Cr 17,21%; J 13,97%; Pyr. 26,11%; CH_3COO 38,97%.
Gef.: Cr 17,31 u. 17,40%; J 14,07%; Pyr. 25,02%; CH_3COO 39,4%.
Ber.: C 35,67%; N 4,62%; H 3,88%.
Gef.: C 35,86%; N 4,66%; H 4,16%.

3. Chloridacetat.

Man löst 10 g Rohacetat in etwa 500 ccm Wasser, fügt 15 ccm 15%ige Essigsäure und solange gesättigte Chlorkaliumlösung hinzu, bis nach etwa 1 Minute die Abscheidung des Salzes beginnt. Es

ist nicht schwerlöslich genug, dass man es mit kaltem Wasser waschen könnte. Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop sehr feine Nadeln.

Analyse.

0,4105 g Subst.: 74,04 ccm $^1/_{20}$n.$S_2O_3Na_2$. — 0,2100 g Subst.: 0,0310 g AgCl. — 0,1576 g Subst.: 0,2036 g CO_2 und 0,0682 g H_2O. — 0,1265 g Subst.: 4,7 ccm N (16° u. 712 mm).

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 \\ Cr_3 & 3Py \\ & OH_2 \\ & OH \end{matrix}\right] \begin{matrix} Cl \\ CH_3COO \end{matrix} + 6H_2O \quad (985{,}1).$$

Ber.: Cr 15,87%; Cl 3,60%; C 35,33% N 4,27%; H 5,22%.

Gef.: Cr 15,66%; Cl 3,65%; C 35,24% N 4,11%; H 4,84%.

4. Nitrat.

Man setzt zu einer Lösung von 10 g Rohacetat in etwa 3 Liter Wasser portionenweise gesättigte Kaliumnitratlösung und wartet nach dem jedesmaligen Zusatz, ob nicht die Ausscheidung des Salzes durch Auftreten von Schlieren sich anzeigt. Dann hört man mit der Zugabe des Kaliumnitrates auf. Fällt man eine weniger verdünnte Lösung, so ist es möglich, dass nicht das reine Nitrat, sondern ein Gemenge von diesem mit Nitratacetat (Nro. 5) ausfällt. Dieses Salz lässt sich mit kaltem Wasser etwas waschen. Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop blassgrüne Nadeln.

Analyse.

0,2251 g Subst.: 0,0551 g Cr_2O_3. — 0,2854 g Subst.: 54,93 ccm $^1/_{20}nS_2O_3Na_2$. — 0,3612 g Subst.: 0,1512 g Nitronnitrat. — 0,1416 g Subst.: 7,6 ccm N (17° u. 718 mm). — 0,1895 g Subst.: 0,2404 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 & \\ Cr_3 & 3Py & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right] NO_3 + 5H_2O \quad (933{,}66).$$

Ber.: Cr 16,74%; C 34,69%; H 5,18%; N 6,0%; NO_3 6,64%.

Gef.: Cr 16,71 u. 16,76%; C 34,60%; H 5,15%; N 5,97%; NO_3 6,9%

Bestimmung der Löslichkeit des Nitrates in Wasser.

Es wurden 1,2 g Salz mit 100 ccm Wasser 4 Stunden lang geschüttelt. 30,81 g des Filtrates lieferten durch Fällung mit Ammoniak in der Hitze 0,0364 g Cr_2O_3 = 0,4592 g Nitrat in 100 g gesättigter Lösung. Hienach löst sich 1 g Nitrat in 216,9 g Wasser.

5. Nitratacetat.

Man versetzt die wässerige Lösung von 10 g Rohacetat in $2^1/_2$ Liter Wasser mit 100 ccm 15%iger Essigsäure und dann mit gesättigter Kaliumnitratlösung, wie beim Nitrat.

Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop feine Nadeln.

Analyse.

0,1350 Subst.: 0,0316 g Cr_2O_3. — 0,1194 g Subst.: 6,5 ccm N (16,5° u. 717 mm). — 0,1302 g Subst.: 0,1730 g CO_2 u. 0,0520 g H_2O.

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 \\ Cr_3 & 3Py \\ & OH_2 \\ & OH \end{matrix}\right] \begin{matrix} NO_3 \\ CH_3COO \end{matrix} + 3H_2O \quad (957{,}6).$$

Ber.: Cr 16,32%; C 36,34%; H 4,73%; N 5,85%.
Gef.: Cr 16,03%; C 36,24%; H 4,47%; N 6,0%.

6. Chloroplatinat.

Man versetzt eine Lösung von etwa 2 g Acetat[1]), Nitrat oder Chloridacetat in 800 ccm Wasser mit einer Lösung von 1,5 g $PtCl_6H_2 \cdot 6H_2O$.
Das Salz scheidet sich nach einiger Zeit in schönen Kriställchen aus, die sich rasch absetzen. Man kann es mit kaltem Wasser waschen.

Silbergraues Pulver, unter dem Mikroskop graugrüne, flache, zu Büscheln aggregierte Prismen.

Analyse.

Chrom und Platin werden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt. Beim Lösen der Schmelze in Wasser bleibt das Platin quantitativ zurück.

0,1855 g Subst.: 0,0435 g Cr_2O_3 und 0,0183 g Pt. — 0,1383 g Subst.: 5,2 ccm N (16° und 720 mm) 0,1983 g Subst.: 0,2367 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.

---

[1]) Mit Natriumacetat umgefällt (siehe S. 127).

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3Py\\ (OH)_2\end{matrix}\right]_{1,2}PtCl_6\ (985{,}5).$$

Ber.: Cr 15,86%; Pt 9,89%; C 32,8%; H 3,55%; N 4,26%.

Gef.: Cr 16,05%; Pt 9,86%; C 32,56%; H 3,51%; N 4,21%.

7. Chlorostannat.

Man setzt zur Lösung von 10 g Rohacetat in 400 g Wasser eine Lösung von Natriumchlorostannat oder von Zinntetrachlorid in verdünnter Salzsäure bis zum Auftreten von Schlieren.

Hellgraues Pulver, unter dem Mikroskop feinnadelig. Es ist zu bemerken, dass dieses Salz anders zusammengesetzt ist als das Chloroplatinat, auch ist es viel weniger schwerlöslich als jenes.

Analyse.

0,2786 g Subst.: 0,0508 g Cr_2O_3 u. 0,0369 g SnO_2 [1]): — 0,1785 g Subst.: 0.1685 g CO_2 u. 0,0632 g H_2O. — 0,1341 g Subst.: 4,0 ccm N (20,5° u. 720 mm).

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Cr_3\quad 3Py\\ OH_2\\ OH\end{matrix}\right]SnCl_6 + 7\,H_2O\ (1240{,}4).$$

Ber.: Cr 12,6%. Sn 9,6%.

Gef.: Cr 12,48%; Sn 10,4%.

[1]) Trennung von Sn und Cr siehe Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3016, 1909.

Ber.: C 26,1%; H 4,06%; N 3,38%.
Gef.: C 25,75% H 3,96%; N 3,28%.

8. Permanganat.

Man versetzt eine Lösung von 10 g Rohacetat in 5 Liter Wasser mit einer solchen von etwa 10 g Kaliumpermanganat in 250 g Wasser. Die Abscheidung beginnt bald und ist sehr reichlich. Man wäscht das Salz mit etwas kaltem Wasser.

Violettrotes Pulver, unter dem Mikroskop rosarote kurze Stäbchen. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Analyse.

Zur Bestimmung von Chrom und Mangan schmilzt man mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser scheidet sich das gesamte Mangan als Mangansuperoxydhydrat ab. Man filtriert es ab, löst es in verdünnter heisser Salzsäure und fällt mit Ammoniak und Ammoncarbonat. Die Übermangansäure habe ich ausserdem mii einer gegen Kaliumpermanganat eingestellten Ferrosulfatlösung titriert.

0,2591 g Subst.: 0,0653 g Cr_2O_3. — 0,2547 g Subst.: lieferten bei der Titration mit $FeSO_4$ u. MnO_4K 0,01054 g O. — 0,2193 g Subst.: 0,0172 g Mn_3O_4. — 0,1150 g Subst.: 0,1478 g CO_2 und 0,0460 g H_2O. — 0,1334 g Subst.: 5,3 ccm N (15° und 716 mm).

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 & \\ Cr_3 & 3\,Py & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right] MnO_4 + 1\,H_2O \quad (918{,}5).$$

Ber.: Cr 17,02%; Mn 5,98%; C 35,28%; H 4,1%; N 4,58%;
Gef.: Cr 17,26%; Mn 5,68 und 5,65%; C 35,05%; H 4,4%; N 4,44%.

9. Ferricyanid.

Man fügt zu einer Lösung von 12 g Rohacetat in etwa $1\,^1/_2$ Liter Wasser eine solche von 15 g Kaliumferricyanid in 50 g Wasser. Die Abscheidung des Salzes beginnt bald.

Blassgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte rechtwinklige Tafeln.

Analyse.

Chrom und Eisen wurden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt.

0,2819 g Subst.: 0,0087 g Fe_2O_3. — 0,2412 g Subst.: 0,0076 g Fe_2O_3 und 0,0617 g Cr_2O_3. — 0,1809 g Subst.: 0,2535 g CO_2 und 0,0754 g H_2O. — 0,1441 g Subst.: 9,7 ccm N (16,5° und 714 mm).

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 & \\ Cr_3 & 3\,Py & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right]_3 \cdot [Fe(CN)_6] + 9\,H_2O \quad (2718{,}9).$$

Ber.: Cr 17,25%; Fe 2,05%; C 38,4%; H 4,63%; N 7,73%.
Gef.: Cr 17,5%; Fe 2,15% u. 2,20%; C 38,22; H 4,66%; N 7,45%.

10. Chromat.

Man versetzt eine Lösung von 10 g Rohacetat in 3 Liter Wasser mit einer solchen von 20 g Chromsäure in 100 ccm Wasser. Das Salz wäscht man mit etwas Wasser.

Schmutzig gelbgrünes Pulver, unter dem Mikroskop gelbe, flache, schlecht begrenzte Prismen.

Analyse.

0,1418 g Substanz lieferten 0,0501 g Cr_2O_3 (Ges.Cr). — 0,3394 g Subst. lieferten bei der Titration mit Ferrosulfat u. Kaliumpermanganatlös. g 0,01122 g O. — 0,2677 g Subst. „ „ 0,008932 g O. 0,1507 g. Subst. 0,1905 g CO_2 und 0,0524 g H_2O. — 0,1280 g Subst.: 5,3 ccm N (20,5° u. 720 mm).

$$\left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 & \\ Cr_3 & 3\,Py & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right] Cr_2O_7 \left[\begin{matrix} & (CH_3COO)_6 & \\ Cr_3 & 3\,Py & \\ & OH_2 & \\ & OH & \end{matrix}\right] {}^1/_2CrO_4 .$$

(1838,3).

Ber.: Cr (3wertig) 17,0%; Cr (6wertig) 7,09%;
Gef.: Cr „ 16,95%; Cr „ 7,18 u. 7,24%;
Ber.: C 35,2%; H 3,89%; N 4,57%.
Gef.: C 34,5%; H 3,89%; N 4,55%.

IV. Über Salze einer Acetatopyridin-Ferribase.

1. Acetat.

Ich ging zur Darstellung des Acetates von dem aus Eisenhydroxyd und Eisessig zu erhaltenden Mono-

acetat der Triferribase[1]) aus und benützte nicht das leichter zugängliche aus Natriumacetat und Eisenchlorid zu erhaltende Acetat, weil dieses etwas chlorhaltig[2]) ist. Man übergiesst 20,0 g davon mit etwa 50 bis 60,0 g wasserfreiem Pyridin und lässt in verschlossenem Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln längere Zeit stehen. Man beobachtet, dass sich das Acetat zuerst löst, worauf bald die Abscheidung eines braungelben kristallinischen Niederschlages erfolgt, der das Acetat der Base vorstellt. Durch mehrstündiges Liegen im Vakuum über Schwefelsäure wird es von anhängendem Pyridin befreit. Braungelbes Pulver, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte, dicke, längliche, schiefwinklige 4- und 6 seitige Platten.

Analyse.

0,4147 g Subst.: 0,1191 g Fe_2O_3. — 0,1239 g Subst.: 5,8 cm^3 N (22,5° und 711 mm). — 0,1643 g Subst.: 0,2497 g CO_2.

$$\left[Fe_2 \begin{matrix} 2\,Py \\ (CH_3COO)_3 \end{matrix} (OH)\right](CH_3COO)_2 \cdot \quad (581{,}9)$$

	Fe	N	C
Ber.:	19,2%	4,81%	41,24%
Gef.:	20,1%	5,06%	41,45%.

2. Jodid.

Man fügt zur wässerigen, frisch dargestellten und in der Kälte bereiteten Lösung[3]) von 10,0 g Acetat

[1]) Siehe S. 66.

[2]) Siehe S. 68.

[3]) Da die wässerige Lösung des Salzes beim Stehen Zersetzung erleidet, muss bei der Darstellung aller Salze die frisch bereitete Lösung des Acetates benützt werden.

in 30 cm^3 Wasser 4 cm^3 einer in der Kälte gesättigten Jodkaliumlösung. Das Jodid scheidet sich sogleich als braungelber, pulveriger Niederschlag aus. Braungelbes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

0,2225 g Subst.: 0,0556 g Fe_2O_3. — 0,2055 g Subst.: 0,0749 g AgJ. — 0,2926 g Subst.: 0,1063 g AgJ. — 0,1722 g Subst,: 6,62 cm^3 N (+17° u. 733 mm). — 0,2784 g Subst.: 8,45 ccm $^1/_5$n.NaOH.

$$\left[Fe_2\begin{matrix}2\,Py\\(CH_3COO)_3\end{matrix}(OH)\right]J(CH_3COO)\cdot(649{,}8).$$

	Fe	N	CH_3COO	J
Ber.:	17,19%;	4,31%;	36,32%;	19,50%.
Gef,:	17,48%;	4,49%;	35,83%;	19,70 u. 19,64%.

3. Rhodanid.

Man fügt zur wässerigen Lösung von 10,0 g Acetat in 60 ccm Wasser etwa 8 ccm einer kalt gesättigten Natriumrhodanidlösung. Das Salz scheidet sich sogleich aus; chokoladebraunes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen.

0,2547 g Substanz: 0,0647 g Fe_2O_3. — 0,5655 g Subst.: 13,57 ccm $^1/_{10}$n$AgNO_3$. — 0,1310 g Substanz: 9,2 ccm N (+ 24° u. 711 mm). — 0,1348 g Subst.: 0,1655 g CO_2.

$$\left[Fe_2\begin{matrix}2\,Py\\(CH_3COO)_3\end{matrix}(OH)\right](CNS)_2+\left[Fe_2\begin{matrix}2\,Py\\(CH_3COO)_3\end{matrix}(OH)\right]CNS(CH_3COO)$$
$$+6H_2O.\ (1270).$$

	Fe	N	CH_3COO	CNS
Ber.:	17,6%;	7,72%;	32,53%;	13,73%.
Gef.:	17,77%;	7,55%;	31,87%,	13,94%.

4. Permanganat.

Man setzt zur wässerigen Lösung von 10,0 g Acetat in 40 ccm Wasser 30 ccm einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung. Die Abscheidung des Salzes erfolgt rasch. Rosarotes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Stäbchen.

0,3575 g Subst.: 0,0976 g Fe_2O_3. — 0,3342 g Subst.: lieferten 0,01202 g O. — 0,3225 g Substanz: 0,3217 g $PtCl_6H_2 \cdot 2C_5H_5N$.

$$\left[Fe_2 \begin{matrix} 2\,Py \\ (CH_3COO)_3 \end{matrix} (OH)_2\right] MnO_4 +$$

$$\left[Fe_2 \begin{matrix} 2\,Py \\ (CH_3COO)_3 \end{matrix} OH\right] (CH_3COO)_2$$

	Fe	Pyr.	MnO^4
Ber.:	18,90%;	26,76%;	10,1%.
Gef.:	19,09%;	26,1%;	10,21%.

Chemisches Laboratorium der Universität Tübingen.
Juli 1910.